THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS
LIBRARY

505
MON
v.17

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

TROISIÈME SÉRIE — TOME V

DIX-SEPTIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

PARIS. — TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE DE Vᵉˢ RENOU, MAULDE, ET COCK
144, RUE DE RIVOLI, 144

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Compte-rendu des Académies et Sociétés savantes
et Revue des progrès accomplis dans les Sciences mathématiques,
physiques et naturelles

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

REVUE DES INVENTIONS NOUVELLES ET INDUSTRIE MANUFACTURIÈRE

DES ARTS CHIMIQUES

JOURNAL FONDÉ ET DIRIGÉ

Par le Dr QUESNEVILLE

TOME DIX-SEPTIÈME

DE LA COLLECTION

FORMANT L'ANNÉE 1875

TROISIÈME SÉRIE — TOME V

PARIS

CHEZ M. QUESNEVILLE, RÉDACTEUR-PROPRIÉTAIRE

12, RUE DE BUCI, 12

505
MON
N.17

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

CONTENUES DANS LE TOME XVII DU MONITEUR SCIENTIFIQUE

FORMANT L'ANNÉE 1875

A

Acacia gommifère de la Tunisie, par Doumet-Adanson, livr. 397, janvier, p. 7.

Académie des sciences. Voir le détail de chaque séance en tête du sommaire de chaque numéro.

Séance du			Pages.
Séance du 23 novembre 1874,	n° de	janvier......	7
— 30 novembre	—	janvier......	9
— 7 décembre	—	janvier......	13
— 14 décembre	—	janvier......	15
— 21 décembre	—	janvier......	21
— 28 décembre	—	janvier......	23
— 4 janvier.. 1875,	n° de	février......	169
— 11 janvier..	—	février......	173
— 18 janvier..	—	février......	177
— 25 janvier..	—	mars........	272
— 1er février..	—	mars........	274
— 8 février..	—	mars........	278
— 15 février..	—	mars........	281
— 22 février..	—	avril........	358
— 1er mars....	—	avril........	364
— 8 mars....	—	avril........	368
— 15 mars....	—	mai.........	423
— 22 mars....	—	mai.........	428
— 29 mars....	—	mai.........	429
— 5 avril....	—	mai.........	434
— 12 avril....	—	mai.........	436
— 19 avril....	—	juin........	539
— 26 avril....	—	juin........	541
— 3 mai.....	—	juin........	547
— 10 mai.....	—	juin........	550
— 17 mai.....	—	juillet.......	638
— 24 mai.....	—	juillet.......	639
— 31 mai.....	—	juillet.......	641
— 7 juin.....	—	juillet.......	643
— 14 juin.....	—	juillet.......	646
— 21 juin.....	—	juillet.......	647
— 28 juin.....	—	août........	744
— 5 juillet...	—	août........	746
— 12 juillet...	—	août........	749
— 19 juillet...	—	septembre...	855
— 26 juillet...	—	septembre...	858
— 2 août....	—	septembre...	861
— 9 août.....	—	septembre...	864
— 16 août....	—	septembre...	866
— 23 août....	—	octobre......	965
— 30 août....	—	octobre......	968
— 6 septembre	—	octobre......	969
— 13 septembre	—	octobre......	970
— 20 septembre	—	novembre....	1059
— 27 septembre	—	novembre....	1060
— 4 octobre..	—	novembre....	1063
— 11 octobre..	—	novembre....	1066
— 18 octobre..	—	décembre....	1137
— 26 octobre..	—	décembre....	1140
— 2 novembre	—	décembre....	1143
— 8 novembre	—	décembre....	1145

Acétone. — Action de l'ammoniaque, par W. Sokoloff et P. Latschinoff, livr. 397, janvier, p. 82.

Acétylène bromé. — Son perbromure, livr. 400, avril, p. 352.

Acide anthraflavique, livr. 402, juin, p. 495.

Acide carbonique. — Son dosage à bord du ballon *le Zénith*, par G. Tissandier, livr. 401, mai, p. 437.

Acide chlorhydrique. — Son essai industriel, par Gabriel Pouchet, livr. 405, septembre, p. 775.

Acide chrysophanique, livr. 402, juin, p. 497.

Acide cymen-carbonique, par E. Paternè et Fileti, livr. 403, juillet, p. 663.

Acide éthylnitrolique. — Préparation, par V. Meyer et J. Locher, livr. 399, mars, p. 228.

Acide formique. — Sa préparation, par M. Lorin, livr. 404, août, p. 718, et livr. 408, décembre, p. 1129.

Acide frangulique, livr. 402, juin, p. 497.

Acide gastrique (du suc). — Sa véritable nature, par R. Maly, livr. 401, mai, p. 478. — Son mémoire complet, livr. 405, septembre, p. 784.

Acide iodique. — Sa formation dans les flammes iodées, par G. Salet, livr. 401, mai, p. 435.

Acide iodhydrique gazeux. — Sa préparation, par A. Bannow, livr. 397, janvier, p. 88.

Acide méthylnitrolique, par J. Tschernick, livr. 402, juin, p. 507.

Acide nitreux et acide nitrique dans l'eau. — Manière de le découvrir, par Hermann Kœmmerer, livr. 402, juin, p. 522.

Acide nitrique. — Emploi de la brucine pour en reconnaître de très-petites quantités, par Edward Nicholson, livr. 400, avril, p. 335.

Acide nitrolique et ses isomères, par V. Meyer et J. Locher, livr. 399, mars, p. 227.

Acide paramidocrésylsulfureux, par H. Van Pechmann, livr. 401, mai, p. 407.

Acide paraoxybenzoïque. — Sa préparation par la transformation de l'acide salicylique, par H. Ost, livr. 399, mars, p. 240.

Acide phlorétique. — Sur deux nouveaux dérivés, par W. Kœrner et P. Corbetta, livr. 403, juillet, p. 650.

Acide phosphorique. — Recherches sur les méthodes de dosage faites à la station agricole de Halle-sur-Saale, par O. Abesser, W. Jani et Mœrcker, livr. 397, janvier, p. 44.

Acide pyruvique. — Produits de l'action de l'urée sur cet acide. — Synthèses d'uréides condensées de composés homologues des dérivés de l'acide urique et de l'acide parabanique, par Grimaux. Analyse de son mémoire, par A. Naquet, livr. 399, mars, p. 246.

Acide rufigallique, livr. 402, juin, p. 499.

Acide saccharo-vanillique, par Tiemann et Carl Reimer, livr. 402, juin, p. 560.

Acide salicylique. — Nouvelles communications sur ses propriétés antifermentescibles et médicales; par H. Kolbe, livr. 399, mars, p. 233. — Sur ses propriétés antifermentescibles, par Neubauer. 1er mémoire, livr. 399, mars, p. 241; 2e mémoire, livr. 405, septembre, p. 820. — Nouvelles communications sur les effets de l'acide salicylique,

309890

par H. Kolbe, livr. 405, septembre, p. 830. — L'acide salicylique dans la pratique vétérinaire, par le docteur Zurn, livr. 405, septembre, p. 831. — Observations pratiques sur les propriétés médicales de l'acide salicylique, par le docteur Wagner, livr. 400, avril, p. 355. — Sur l'action antiseptique de l'acide salicylique, au point de vue de son influence sur la vie et le développement des plantes; par W. Knop, livr. 403, juillet, p. 665. — Comparaison des propriétés antiseptiques de l'acide salicylique avec celles de l'acide phénique, par Julius Muller, livr. 404, août, p. 675. — De l'action de l'acide salicylique employé comme médicament, par le docteur Karl Fontheim, livr. 405, septembre, p. 833. — De l'emploi de l'acide salicylique dans le pansement des plaies, par le docteur Thiersch, livr. 406, octobre, p. 932. — Modifications des propriétés des ferments sous l'influence de l'acide salicylique et de quelques autres substances antiseptiques, par Ed. Schaër, livr 406, octobre, p. 937. — Action antifermentescible de l'acide salicylique et d'autres acides aromatiques, par Ernest Von Mayer et H. Kolbe, livr. 406, octobre, p. 941. — Action des acides salicylique, chlorosalylique et paraoxybenzoïque sur les alcalis en fusion, par le docteur Hermann Ost, liv. 406, octobre, p. 951. — Purification de l'acide salicylique, par le docteur A. Rautert, livr. 406, octobre, p. 959. — Réfutation des préjugés de certains demi-chimistes à l'endroit de l'acide salicylique, par H. Kolbe, livr. 407, novembre, p. 995. — Des effets antiseptiques de l'acide salicylique et de l'acide benzoïque introduits dans le guillage de bière et dans l'urine, par Ernest Von Meyer et H. Kolbe, livr. 407, novembre, p. 1003. — Emploi de l'acide salicylique pour la conservation du lait, par A. Pourriau, livr. 407, novembre, p. 1016. — Emploi de l'acide salicylique dans les opérations de titrage, par le docteur H. Weiske, livr. 407, novembre, p. 1017.

Acide salylique. — Sur sa nature chimique, par H. Kolbe, livr. 407, novembre, p. 1017.

Acide sarcosurique, par E. Baumann, livr. 401, mai, p. 478.

Acide sulfurique. — Procédé employé dans les usines royales de Freiberg pour priver l'acide sulfurique arsenical de l'arsenic qu'il contient, par F. Bode (avec une planche), livr. 397, janvier, p. 26. — Sur les pertes d'acide azotique dans la fabrication de l'acide sulfurique, par W. Hasenbach, liv. 397, janvier, p. 68. — Manière de régler l'ébullition de l'acide sulfurique, par M. Bobierre, livr. 400, avril, p. 361. — Essai industriel de l'acide sulfurique, par G. Pouchet, livr. 405, septembre, p. 771.

Acide trichloracétique et trichloracétates, par Arthur de Clermont, livr. 401, mai, p. 415.

Acide urique. — Son dosage, par R. Maly, livr. 405, septembre, p. 871.

Acide vanillique. — Observations, par J. Tiemann, livr. 402, juin, p. 556.

Acides gras volatils. — Sur leur déplacement réciproque, par M. Lescœur, livr. 400, avril, p. 367.

Acides normaux. — Méthode pour fixer leurs titres, par W. N. Hartley, livr. 400, avril, p. 333.

Acides protocatéchique, gallique et tannique. — Action du brôme en présence de l'eau, par J. Stenhouse, livr. 400, avril, p. 345.

Aconitine. — Sa préparation avec les huiles de houille, comme dissolvantes, par G. Boireaux et E. Léger, livr. 400, avril, p. 308.

Action de l'hydrogène sur le nitrate d'argent, par M. Betekoff, livr. 397, janvier, p. 20.

Action des agents réducteurs sur la benzonitraniline et la benzonitrotoluidine, par Chichester A. Bell, livr. 397, janvier, p. 89.

Action des acides organiques et de leurs anhydrides sur les alcaloïdes naturels, par G.-H. Beckett et C.-R. Alder. Première partie, livr. 398, février, p. 139. — Deuxième partie, livr. 400, avril, p. 308. Troisième partie, livr. 405, septembre, p. 834. — Quatrième partie, livr. 407, novembre, p. 1040.

Action de l'ammoniaque sur l'alizarine, par C. Liebermann et H. Froschke, livr. 403, juillet, p. 591.

Action de la baryte sur l'essence de girofle, par H. Church, livr. 404, août, p. 756.

Action de l'oxygène électrolytique sur l'alcool vinique et sur l'alcool méthylique, par A. Renard, livr. 401, mai, p. 411 et 412.

Action des liquides alimentaires ou médicamenteux sur les vases en étain et les étamages contenant du plomb, par Fordos, livr. 403, juillet, p. 634.

Action du chloroforme sur l'éther sodacétique, par A. Oppenheim et S. Pfaff, livr. 401, mai, p. 417.

Action du fer sur la nutrition, par Rabuteau, liv. 402, juin, p. 549.

Action du sulfure d'ammonium sur l'hydrate de chloral, par Edmond Davy, livr. 404, août, p. 760.

Action du sulfure de carbone sur les hydrates de calcium, de baryum, de magnésium et de zinc; par D. Walker, livr. 401, mai, p. 413.

Aérage des grandes villes. — Projet, par Autier, liv. 406, octobre, p. 970.

Aimant artificiel. — Comment on le faisait il y a 150 ans, par Bion, livr. 404, août, p. 747.

Albumine. — Production d'une substance analogue à l'albumine commune au moyen de la fibrine, par A. Gautier, livr. 401, mai, p. 410.

Albumine. — Recherches sur les matières albuminoïdes; par P. Schutzenberger, liv. 399, mars, p. 259.

Albumine du sang. — Son exposition à Vienne. — Progrès réalisés dans la fabrication, livr. 401, mai, p. 473.

Alcalimétrie. — Titrage des soudes et des sels de soude, par Gabriel Pouchet, livr. 398, février, p. 148.

Alcaloïdes naturels ou végétaux. — De l'emploi des huiles de houille dans leur préparation, par G. Boiraux et E. Léger, livr. 400, avril, p. 300.

Alcaloïdes naturels. — Action des acides organiques et de leurs anhydrides sur les alcaloïdes naturels, par A. Wrigt. — Première partie, livr. 398, février, p. 139. — Deuxième partie, livr. 400, avril, p. 308. — Troisième partie, livr. 405, septembre, p. 834. — Quatrième partie, livr. 407, novembre, p. 1040.

Alcool allylique. — Sa présence parmi les produits de distillation sèche du bois, par E. Aronheim, livr. 397, janvier, p. 84.

Alcool isobutylique. — Produits d'oxydation, par Ernest Schmidt, liv. 397, janvier, p. 90.

Alcool méthylique. — Sa composition tel qu'il se trouve dans le commerce, par Grodzki et G. Krœmer, livr. 397, janvier, p. 86. — Sa recherche et son dosage dans l'alcool vinique, par Alph. Riche et Ch. Bardy, livr. 402, juin, p. 546; et pour la description du procédé, liv. 403, juillet, p. 627. — Alcool méthylique et chlorhydrate d'ammoniaque, par W. Weith, livr. 403, juillet, p. 599. — Action de l'oxygène électrolytique sur l'alcool méthylique, par A. Renard, livr. 401, mai, p. 412.

Alcool vinique. — Action de l'oxygène électrolytique, par A. Renard, livr. 398, février, p. 176, et livr. 401, mai, p. 411. — Manière de reconnaître quand il est mélangé à l'alcool méthylique, par Berthelot, livr. 402, juin, p. 541. — Sur les alcools qui l'accompagnent, par Isidore Pierre, livr. 408, décembre, p. 1145.

Alcools par fermentation. — Leurs propriétés toxiques, par Dujardin-Beaumetz et Audigé, livr. 405, septembre, p. 858. — Réclamation de priorité de Rabuteau pour cette observation, livr. 407, novembre, p. 1068.

Alcools polyatomiques. — Leur étude, par Lorin, livr. 404, août, p. 718 et livr. 408, décembre, p. 1129.

Aldéhyde. — Action du brome, par A. Penner, livr. 397, janvier, p. 88. — Bichlorée, par O. Jacobsen, livr. 402, juin, p. 508.

Alizarine. — Ses propriétés, livr. 402, juin, p. 496. — Action de l'ammoniaque, par C. Liebermau et H. Froschke, livr. 403, juillet, p. 597.

Alizarine et oxyanthraquinone, par A. Claus, livr. 403, juillet, p. 598. — Contribution à la connaissance de ces deux corps, par Conrad Willgerodt, livr. 405, septembre, p. 807.

Alliage de cuivre et de Nickel. — Analyse par l'électrolyse, par Herpin, livr. 397, janvier, p. 41.

Alliages de platine et de fer, par H.-S.-C. Deville, livr. 402, mai, p. 423.

Alliages employés pour caractères d'imprimerie et alliages pour métal blanc. — Essai analytique par G. Pouchet, livr. 402, juin, p. 527.

Alliages fusibles. — Sur la dilatation de la chaleur spécifique et leur rapport avec la loi de Dulong et Petit, par W. Spring, livr. 405, septembre, p. 844.

Altération spontanée des œufs. — Réponse à M. Béchamp, par V. Gayon, livr. 401, mai, p. 427.

Altération des eaux de la Seine aux abords de Paris, depuis novembre 1874 jusqu'en mai 1875, par A. Gerardin, livr. 403, juillet, p. 641.

Aluminium (oxyde). — Sa production, par Carl. Jehn et Hinze, livr. 397, janvier, p. 88.

Alun. — Son essai industriel, par G. Pouchet, livr. 405, septembre, p. 778.

Amides de la diazobenzine, par A. Bæyer et C. Jæger, livr. 401, mai, p. 393.

Amidons. — Leur exposition à Vienne. — Progrès réalisés dans la fabrication, livr. 401, mai, p. 473.

Ammoniaque contenue dans les eaux marines et dans les marais salants du voisinage de Montpellier, livr. 407, novembre, p. 1066.

Ammoniaque de l'atmosphère. — Note de A. Schlœsing, livr. 398, février, p. 178. — Son dosage, livr. 399, mars, p. 273.

Amylogène ou amidon soluble, par Boudouneau, livr. 401, mai, p. 427.

Amyloxanthate de potassium, par Zoëller et Grete, livr. 405, septembre, p. 859.

Analyse des matières azotées employées comme engrais. — Observations, par A. Bobierre, livr. 402, juin, p. 532.

Analyse des produits industriels, faite d'une manière rapide, par G. Pouchet, livr. 405, septembre, p. 771.

Anthracène. — Sa constitution, livr. 402, juin, p. 500.

Anthracène brut. — Son analyse, par Georges E. et T.-H. Davis, livr. 403, juillet, p. 602.

Anthrachrysone. — Ses propriétés, livr. 402, juin, 499.

Anthraflavone. — Ses propriétés, livr. 402, juin, p. 497.

Anthrapurpurine. — Ses propriétés, livr. 402, juin, p. 498.

Anthraquinone. — Ses propriétés, livr. 402, juin, p. 494. — Sa constitution, *ibid.*, p. 500. — Sa synthèse directe, par J. Piccard, livr. 399, mars, p. 230. — Synthèse de ses dérivés au moyen de l'acide phtalique et des dérivés de la benzine, par Ad. Bæyer et Henri Caro, livr. 401, mai, p. 387.

Appareil à titrer l'alcool des vins, par Malligaud (ancien ébullioscope Vidal). — Rapport de M. P. Thenard, livr. 402, juin, p. 548.

Applications de l'indigo. — Diverses formules données pour l'impression sur étoffes, par E. Friès. — Autres formules, par E. Steiner, livr. 397, janvier, p. 77.

Argent métallique. — Sa précipitation par certains oxydes métalliques, par Isambert, livr. 402, juin, p. 547.

Arsenic. — Sa recherche dans l'air des appartements, par H. Fleck, livr. 405, septembre, p. 874. — Sur sa séparation complète des matières animales et sur son dosage dans les divers tissus. Conduite de l'appareil de Marsh, par A. Gautier, livr. 405, septembre, p. 864 et 865. — Mémoire complet, livr. 407, novembre, p. 1052.

Ascensions à grande hauteur. — Lettre de M. Faye à M. Frémy, livr. 402, juin, p. 541.

Ascension du ballon *le Zénith*. — Relation de ce qui s'est passé lors de la mort de Crocé-Spinelli et Sivel, par Gaston Tissandier, livr. 402, juin, p. 545.

Ascension aérostatique de W. Fonvielle. — Relation par lui-même, livr. 402, juin, p. 549.

Association française pour l'avancement des sciences, livr. 405, septembre, p. 851.

Atropine. — Sa préparation avec les huiles de houille, comme dissolvantes, livr. 400, avril, p. 301.

Attraction (l') et la répulsion produites par le rayonnement, par W. Crookes, livr. 402, juin, p. 552. — Observations de M. Osborne Reynolds, *ibid.*, p. 555. — Réponse de M. Crookes, livr. 403, juillet, p. 649.

Avis aux fabricants de couleurs dérivées de la houille sur la défense d'importation en Russie de ces produits, livr. 403, juillet, p. 667.

Azotates de bismuth. — Action de l'eau sur ces sels, par A. Ditte, livr. 397, janvier, p. 73.

Azote. — Son influence dans la fibre textile sur la fixation directe des couleurs d'aniline, par E. Jacquemin, livr. 397, janvier, p. 93.

B

Bactéries. — Sur la naissance et l'évolution des bactéries dans les tissus organiques mis à l'abri du contact de l'air, par A. Servel, livr. 397, janvier, p. 12.

Balance d'un nouveau système, par Mendeleef, présentée à l'Académie, par M. Salleron, livr. 399, mars, p. 279.

Benzanilide. — Dérivés nitrés et amidés, par E. Engler et L. Volkhausen, livr. 402, juin, p. 506.

Benzophénone. — Sa réduction, par W. Stædel, livr. 390, mars, p. 225.

Betteraves. — Sur l'amélioration de la qualité des betteraves par le bon choix de la graine, par Ch. Violette, livr. 399, mars, p. 277. — Sur les betteraves dites *racineuses*, en réponse à une note de M. Péligot, par le même, livr. 399, mars, p. 281. — Action du sulfate d'ammoniaque dans sa culture, par P. Lagrange, livr. 401, mai, p. 426. — Étude des engrais azotés sur la production du sucre, par Fremy et P. Deherain, livr. 401, mai, p. 430. — Quantités d'azote et d'ammoniaque qu'elles contiennent, pa Champion et Pellet, livr. 407, novembre, p. 1063. — Réfutation d'un Mémoire de Ch. Violette sur l'influence de l'effeuillage des betteraves sur la production du sucre, par Claude Bernard, livr. 408, décembre, p. 1140.

Bière. — Leçons sur la fabrication de la bière, considérée au point de vue chimique, par le docteur Graham, livr. 401, mai, p. 462. — *Idem*, suite et fin, livr. 403, juillet, p. 613. — Sa fabrication, d'après le Rapport officiel de l'Exposition de Vienne, par Aimé Girard, livr. 404, août, p. 721. — Bière concentrée, livr. 405, septembre, p. 871.

Bile. — Essai par la méthode de Pettenkofer, livr. 405 septembre, p. 871.

Binitrocrésol, par J. Picard, livr. 403, juillet, p. 601.

Bois. — Sur la décomposition et la conservation des bois, par Maxime Poulet, livr. 398, février, p. 170.

Bois de teinture. — Leurs diverses formes exposées à Vienne, livr. 406, octobre, p. 927.

Bois de campêche. — Notice sur ce bois tinctorial, livr. 406, octobre, p. 928.

Bois rouge (bois de Brésil). — Notice sur ce bois tinctorial, livr. 406, octobre, p. 928.

Bois de Santal. — Notice sur ce bois tinctorial, livr. 406, octobre, p. 928.

Bois jaunes. — Notice sur les diverses matières colorantes comprises sous cette dénomination, livr. 406, octobre, p. 929.

Bolide du 10 février, par Lecoq de Boisbaudrant livr. 400, avril, p. 368.

Borax. — De son action dans la fermentation et la putréfaction, par J.-B. Schnetzler, livr. 400, avril, p. 360.

Boussole circulaire Duchemin. — Son invention attribuée à La Hire. — Réponse à ce sujet, livr. 397, janvier, p. 9. — Choix de la pierre dure à employer pour la construction des chapes, livr. 397, janvier, p. 16. — Peut être utilisée sur la surface des liquides et donner l'heure par le soleil, livr. 398, février, p. 177. — Dernier type adopté par *le Magenta*, livr. 402, juin, p. 550. — Rapport du commandant Le Cacheur, livr. 406, octobre, p. 971.

Brevets d'invention. — Liste des brevets pris dans les arts chimiques, pendant l'année 1874, livr. 406, octobre, p. 883.

Bromopyrogallol et bromopyrocatéchine. — Action du brome en présence de l'eau, par J. Stenhouse, livr. 400, avril, p. 340.

Bromure (Per) d'acétylène. — Action du chlore, par Bourgoin, livr. 397, janvier, p. 23.

Bronzes du Japon. — Analyse de quatre échantillons authentiques, par J. Maumené, liv. 402, juin, p. 540.

Brucine. — Sa préparation avec les huiles de houille comme dissolvantes, livr. 400, avril, p. 305. — Réactif pour reconnaître des atomes d'acide nitrique, par Edw. Nicholson, livr. 400, avril, p. 335.

C

Caféine. — Son dosage, sa solubilité et son point de fusion, par A. Commaille, livr. 408, décembre, p. 1131.

Camphre des cubèbes, par Ed. Schær et G. Wyss, livr. 401, mai, p. 401.

Camphre monobromé. — Sa préparation, par le docteur Clin, livr. 475, septembre, p. 865. — Son action physiologique, par le docteur Bourneville, *ibid.*

Canal cholédoque. — Effets de sa ligature, par Feltz et Ritter, livr. 401, mai, p. 423.

Candidats pour une place d'académicien libre, livr. 397, janvier, p. 21. — Pour une place dans la section de géométrie, livr. 401, mai, p. 439.

Cantharidine. — Sa préparation avec les huiles de houille, livr. 400, avril p. 306.

Carbonyles. — Sur une nouvelle fonction chimique et sur la véritable fonction du camphre ordinaire, par Berthelot, livr. 399, mars, p. 254.

Carbures de fer et manganèse. — Étude calorimétrique, par Troost et Hautefeuille, livr. 401, mai, p. 437.

Carmin d'indigo. — Manière de l'essayer, par P. Hubert, livr. 397, janvier, p. 80.

Chaleur solaire. — Son application industrielle, par M.-A. Mouchot. — Ancienneté de cet emploi, par Ed. Buchwalder. — Etat de la question, par Bertrand, livr. 407, novembre, p. 1061 et 1068. — Réponse de M. Mouchot à M. Buchwalder, livr. 408, décembre, p. 1139.

Chaleur différente produite par le mélange d'huile d'olives avec l'acide sulfurique, par Maumené, livr. 407, novembre, p. 1064.

Champignons. — Leur matière sucrée, par A. Muntz, livr. 397, janvier, p. 7. — Recherches sur leurs fonctions, par le même, livr. 398, février, p. 180.

Changements arrivés en 1874 dans le personnel de l'Académie des sciences, livr. 398, février, p. 169.

Charbon de cornue. — Son emploi dans la distillation de l'acide sulfurique, par F.-R. Raoult, livr. 397, janvier, p. 10.

Charbon minéral de l'île Suderoë. — Analyse, par Beghin et Ch. Mène, livr. 403, juillet, p. 645.

Chloral. — Sa saturation par un alcali avant de l'employer dans les injections intraveineuses, par le docteur Oré, livr. 397, janvier, p. 20; livr. 398, février, p. 181.

Chlorate de potasse. — Son essai industriel, par Gabriel Pouchet, livr. 405, septembre, p. 777.

Chlore, brome et iode dans les matières organiques. — Procédé pour les reconnaître, par F. Beilstein, livr. 398, février, p. 184.

Chlorophylle. — Son spectre, par J. Chautard, livr. 408, décembre, p. 1126.

Chlorure d'antimoine (Proto). — Action de l'eau sur ce sel, par A. Ditte, livr. 397, janvier, p. 32.

Chorure de chaux. — Sur sa constitution chimique, par W. Wolters, livr. 400, avril, p. 294. — Sa nature et sa décomposition spontanée, par Charles Opl, livr. 402, juin, par 511. — Sur l'hypochlorite calcique du chlorure de chaux, par Ch.-T. Kingzett, livr. 406, octobre, p. 961.

Chlorure d'urane. — Nouveau sel, par H.-E. Roscoë, livr. 400, avril, p. 378.

Cholestérine. — Manière de la séparer des matières grasses, par Commaille, livr. 408, décembre, p. 1137.

Chrome. — Ses applications à l'impression des tissus, par A. Schultz, livr. 401, mai, p. 452.

Chrysène. — Sa composition, par Ernst Schmidt, livr. 397, janvier, p. 81. — Sur le dioxyquinone du chrysène, par A. Claus, livr. 401, mai, p. 396.

Chrysène et pyrène. — Sur les rapports de fluorescence qui ont lieu entre ces deux corps, par H. Morton, livr. 397, février, p. 132.

Chrysezarine, par A. Claus, livr. 401, mai, p. 396.

Chute de météorites dans l'État d'Iowa, livr. 402, juin, p. 549.

Chute de poussière observée en Suède et Norwége, livr. 402, juin, p. 540, et 545.

Cinabre. — Son analyse quantitative, livr. 401, mai, p. 439.

Cinchonine. — Sa préparation avec les huiles de houille, livr. 400, avril, p. 307.

Coagulation du sang. — Elle n'a pas lieu, comme on le croit, par les acides, par le docteur Oré, livr. 408, décembre, p. 1146.

Cochenille. — Notice sur cette matière tinctoriale, livr. 406, octobre, p. 923.

Combustion. — Influence de la pression, par Cailletet, livr. 400, avril, p. 363.

Composé de platine, étain et oxygène, analogue au pourpre de Cassius, par Delachanal et Mermet, livr. 406, octobre, p. 966.

Comptes-rendus des mémoires publiés dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, par Reverdin, n^{os} de mars, juin et juillet.

Comptes-rendus des progrès chimiques, par A. Naquet, nos de mars, avril, mai, juin, juillet, août, décembre.

Cœrulignone. — Étude, par A.-W. Hofmann, livr. 401, mai, p. 399. — Action de l'acide sulfurique sur la cœrulignone et l'hydrocœrulignone, par E. Fischer, livr. 401, mai, p. 399.

Concrétion pierreuse expulsée pendant un accès de toux. Analyse, par Phipson, livr. 397, janvier, p. 13.

Conductibilité électrique des minerais métalliques, par Th. Du Moncel, livr. 407, novembre, p. 1060.

Conservation des viandes par la racine de garance, par De Rostaing, livr. 406, octobre, p. 968. — *Idem* par la pression des gaz, par Reynoso, livr. 408, décembre, p. 1142. — *Idem* par le procédé de Hersen, *ibid*.

Corps gras neutres. — Sur leur décomposition, par Bock de Copenhague, livr. 402, juin, p. 548 et livr. 405, septembre, p. 877 pour la note complète.

Couleurs minérales. — Leur exposition à Vienne, livr. 402, juin, p. 483.

Couleurs dérivées de la houille. — Défense d'importation en Russie, livr. 403, juillet, p. 667.

Couleurs d'aniline. — Leur production sans l'emploi de l'acide arsénique, livr. 403, juillet, p. 667.

Couleurs d'aniline. — (Exposition à Vienne), livr. 408, décembre, p. 1108.

Couleurs de naphtaline. — (Exposition à Vienne), livr. 408, décembre, p. 1113.

Couleurs dérivant des phénols. — (Exposition à Vienne), livr. 408, décembre, p. 1114.

Couleurs dérivant de l'anthracène. — (Exposition à Vienne), livr. 408, décembre, p. 1114.

Coumarine. — Sa préparation avec les huilles de houille, livr. 400, avril, p. 309.

Coumarine propionique et quelques-uns de ses dérivés, par W.-H. Perkin, livr. 400, avril, p. 347.

Cubage des bois. — Méthode, par A. Favre, livr. 399, mars, p. 286.

Cuivre. — Son dosage dans les minerais par l'électrolyse et tel qu'il se pratique dans les usines de Mandsfeld, à Eiselben, livr. 397, janvier, p. 32. — Modification du procédé Rivot pour le dosage du cuivre à l'état de sulfocyanure, par A. Ferent, livr. 398, février, p. 182. — Procédé pour le fixer sur le métal, livr. 398, février, p. 186. — Sa présence dans l'organisme, par Bergeron et l'Hôte, livr. 399, mars, p. 273. — Sa présence en quantité considérable dans le foie, après un traitement médical, livr. 400, avril, p. 362.

Curcuma. — Notice sur cette matière colorante, livr. 406, octobre, p. 926.

Cyanure de potassium. — Sa recherche toxicologique en présence des cyanures doubles non toxiques, par E. Jacquemin, livr. 400, avril, p. 372.

D

Débâcle des glaces. — De l'influence de l'ablation sur la débâcle des glaces des mers polaires, par Ch. Grad, livr. 400, avril, p. 364.

Delphine. — Sa préparation avec les huiles de houille comme dissolvantes, livr. 400, avril, p. 304.

Diagnose des alcools primaires, secondaires et tertiaires, par Victor Meyer et J. Locher, livr. 399, mars, p. 233.

Diphényle et diphényline. — Différence entre les points d'ébullition de leurs combinaisons, par C. Græbe, livr. 399, mars, p. 225.

Diphtérie. — Son traitement par l'acide salicylique, par le docteur W. Wagner, livr. 400, avril, p. 355.

Doryphores. — Insectes américains qui attaquent la pomme de terre, livr. 401, mai, p. 347.

Dosage du cuivre et de quelques autres métaux. — Voyez : *Cuivre*.

Dosage de l'acide phosphorique. — Voyez : *Acide phosphorique*.

Dosage du tannin, par Muntz et Rampacker, livr. 397, janvier, p. 92. — Dosage dans les vins, par A. Carpeni, livr. 402, juin p. 561.

Dosage du glucose en présence du sucre, par P. Champion et H. Pellet, livr. 399, mars, p. 263.

Dosage de l'ammoniaque dans l'atmosphère, par Th. Schlæsing, livr. 399, mars, p. 273.

Dosage de l'iode, par E. Sanstadt, livr. 400, avril, p. 334.

Dosage de l'acide borique, par A. Ditte, livr. 400, avril, p. 367.

Dosage du chlore, des composés oxygénés de l'azote et de l'oxyde ferreux dans le mordant de fer commercial, par H. Vohl, livr. 400, p. 376.

Dosage du soufre dans les charbons minéraux et les cokes, par A. Eschka, livr. 400, avril, p. 376. — Dosage d'une application générale, par A. Sauer, livr. 401, mai, p. 404.

Dosage de l'acide carbonique de l'air, à bord du ballon *le Zénith*, par G. Tissandier, livr. 401, mai, p. 437.

Dosage par les liqueurs titrées. — Nouvelle méthode, par F. Jean, livr. 402, juin, p. 536.

Dosage de l'acide urique, par R. Maly, livr. 405, septembre, p. 871.

Dosage du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates, par David et Rommier, livr. 405, septembre, p. 858.

Dosage de l'oxygène libre dans l'urine, par D. Freire, livr. 405, septembre, p. 863.

E

Éclipse de soleil. — Lettre de M. Lockyer, concernant les préparatifs de l'expédition envoyée par la Société royale de Londres, livr. 399, mars, p. 272. — Rectification d'une erreur de la *Connaissance des temps pour 1875*, livr. 406, octobre, p. 967.

Écorce de mancône. — Ses effets toxiques, par Gallois et Hardy, livr. 402, juin, p. 552.

Électrolyse. — Dosage du cuivre et de quelques autres métaux, par l'électrolyse, et application de ce procédé à l'analyse des alliages de cuivre et de nickel, par Herpin, livr. 397, janvier, p. 32 et 41.

Emploi des moyennes en physiologie expérimentale et réfutation d'un Mémoire de M. Ch. Violette, livr. 408, décembre, p. 1140.

Encres d'aniline, par C.-H. Viedt, livr. 399, mars, p. 266. — Pour marquer le linge, par le docteur Jacobsen, livr. 400, avril, p. 338.

Encres. — Leur exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 472.

Engrais chimiques de la betterave, par Woussen et B. Corenwinder, liv. 400, avril, p. 366.

Eosine. — Sur la nature et la composition de cette nouvelle substance colorante, par W. Hoffmann, livr. 400, avril, p. 291. — Sur l'eosine comme matière colorante, par Reimann, livr. 400, avril, p. 355. — Histoire de la découverte de l'eosine, par Baeyer, livr. 401, mai, p. 395. — Fabrication en grand de l'éosine, par Bindschedler et Busch (de Bâle), livr. 406, octobre, p. 974.

Épuisement du sol par les pommiers, par Isidore Pierre, et observation de Thénard à ce sujet, livr. 408, décembre, p. 1145.

Espèces minérales qui se sont formées dans la source thermale de Bourbonne-les-Bains, livr. 400, avril, p. 360. — *Idem*, livr. 401, mai, p. 424.

Essence de girofle. — Action de la baryte, par A.-H. Church, livr. 404, p. 756.

Essence de menthe. — Réactions des acides sur l'essence de menthe poivrée. Leur importance relativement à la formation de la chlorophylle, par A. Frébault, livr. 400, p. 239.

Etamages contenant du plomb. — Procédé d'essai rapide, par Fordos, livr. 401, mai, p. 432.

Ether sodacétique. — Action du chloroforme, par A. Oppenheim et S. Pfaff, livr. 401, mai, p. 417.

Ethers du glycol-propylénique normal, par E. Reboul, livr. 401, mai, p. 414.

Ethers du glycide, par Reboul, livr. 403, juillet, p. 648.

Ethers de la mannite et de la dulcite, par G. Bouchardat. — *Idem*, livr. 403, juillet, p. 648.

Éthylène tétrabromé et bromure d'acétylène, par Bourgoin, livr. 408, décembre, p. 1127.

Ethyltoluène, par Paul Jannasch et A. Dieckmann, livr. 379, mars, p. 226.

Etoffes colorées en rouge de Turquie, par Armand Muller, livr. 402, juin, p. 574.

Etoiles filantes. — Observations des 9, 10 et 11 août, par Tisserand, livr. 405, septembre, p. 866. — *Idem*, par Chapelas, livr. 406, octobre, p. 967. — *Idem*, par C. Wolf, *ibid.*, p. 970.

Etudes rétrospectives sur Liebig, par H. Kolbe, Stchmann et Neubauer, livr. 398, février, p. 195.

Exposition de Vienne. — Les produits chimiques. Etudes, par E. Kopp, livr. 398, février, p. 158; livr. 400, avril, p. 317; livr. 401, p. 472; livr. 406, octobre, p. 918; livr. 408, décembre, p. 1108.

F

Fer dans l'organisme. — Mémoire de P. Picard et observations de C. Bernard et Milne-Edwards, livr. 397, janvier, p. 11.

Fer hydrogéné. — Mémoire, par L. Cailletet, livr. 399, mars, p. 277.

Fermentation. — Sur la théorie de la fermentation alcoolique de M. Pasteur, combattue en Allemagne; erreur de M. Traube. Expérience à ce sujet, livr. 400, avril, p. 358. — Influence de l'air comprimé, par P. Bert, livr. 404, août, p. 745. — Observations de Trecul. — Dates des brevets de P. Bert et de Reynoso, autre inventeur, *ibid.*

Fermentation et putréfaction considérées au point de vue de la physiologie, par Ch. Blondeau, livr. 401, mai, p. 440.

Fermentation visqueuse, par A. Baudrimont, livr. 403, juillet, p. 639.

Ferments. — Rapport sur un travail de Alphonse Guérin: *Du rôle pathogénique des ferments*, livr. 398, février, p. 173.

Ferments chimiques et physiologiques, par A. Muntz, livr. 403, juillet, p. 638.

Ferments et fermentations, par Ch. Blondeau. *Introduction*, livr. 406, octobre, p. 898. — Fermentation alcoolique, livr. 407, novembre, p. 979.

Ferments. — Modifications des propriétés des ferments sous l'influence de l'acide salicylique et de quelques autres substances antiseptiques, par Ed. Schær, livr. 406, octobre, p. 937.

Ferments contenus dans les plantes, par C. Kosmann, livr. 406, octobre, p. 968.

Fibrine du sang. — Sa production, par A. Gautier, livr. 403, juillet, p. 643.

Flamme du soufre et des diverses lumières utilisables en photographie, livr. 399, mars, p. 272.

Flammes éclairantes. — Leur théorie, par Ch. Heumann, livr. 407, décembre, p. 1103.

Fluorescéine et phtaléine-orcine; par M. E. Fischer, livr. 403, juillet, p. 579.

Fontes manganésifères, par Troost et Hautefeuille, livr. 401, mai, p. 435.

Forces physico-chimiques et leur intervention dans la production des phénomènes naturels, par Becquerel, livr. 400, avril, p. 379.

Forêts. — Leur influence sur le climat, par Fautrat, livr 403, juillet, p. 647.

Fromages. — Méthode d'analyse, par A. Muller, livr. 402, juin, p. 571.

Frottement d'un tissu de laine dans un bain de benzine. Inflammation produite, par Gagnet, livr. 397, janvier, p. 9. — Rapport de M. Francillon, *ibid.*, p. 10.

Funérailles, en Angleterre, de sir Charles Wheatstone. Analyse de ses travaux, livr. 408, décembre, p. 1148.

G

Gallium. — Caractères chimiques et spectroscopiques de ce nouveau métal, par Lecoq de Boisbaudrau, livr. 407, novembre, p. 1059.

Garance et ses dérivés. — Leur exposition à Vienne. Histoire des progrès en voie d'exécution pour sa culture, par E. Kopp, livr. 402, juin, p. 485. — Préparation des dérivés de la garance, *ibid.*, p. 489. — Considérations théoriques sur les matières colorantes de la garance et de quelques autres substances qui s'y rattachent, par le même, *ibid.*, p. 493. — Les glucosides de la garance, *ibid.*, p. 562. — Recherches sur les relations qui lient entre elles les différentes matières colorantes de la garance et sur le rôle qu'elles jouent dans la teinture. Analyse d'un Mémoire de Rosenstiehl, par Naquet, *ibid.*, p. 562.

Garancine. — Son histoire, sa préparation, son emploi, par A. Schultz, livr. 406, octobre, p. 910.

Génération spontanée. — Lettre de Ch. Blondeau au sujet de la dernière discussion de l'Académie de médecine sur le travail de Bergeron, livr. 399, mars, p. 284.

Germination. — Moyen énergique pour la hâter, livr. 400, avril, p. 338.

Glycérine. — Une nouvelle propriété, par Godefroy, livr. 399, mars, p. 223. — Son emploi dans la glycosurie, par Garnier, livr. 402, juin, p. 552.

Gomme arabique. — Mode particulier d'excrétion, par Ch. Martins, livr. 401, mai, p. 424.

Gommes et mucilages. — Etude comparative, par Giraud, livr. 400, avril, p. 361.

Goudron de hêtre. — Faits pour servir à son histoire chimique, par W. Hofmann, livr. 401, mai, p. 397.

Guano. — Sur sa formation, par Galache, livr. 404, août, p. 748. — Sur une matière servant à falsifier les guanos, par F. Jean, livr. 405, septembre, p. 859.

H

Heloderma horridum. — Mœurs de ce saurien, par Bocourt, livr. 401, mai, p. 428.

Huile de Bankoul. — Ses propriétés éclairantes, par Corenwinder, livr. 404, août, p. 748. — Note de Heckel réfutant celle de Corenwinder, livr. 406, octobre, p. 967.

Huile de ricin. — Ses produits de décomposition, par E. Neison, liv. 408, décembre, p. 1075.

Huiles éthérées. — Procédé pour y découvrir la présence de l'eau, par Georges Leuchs, livr. 405, septembre, p. 871.

Huiles essentielles. — Sur la formation de l'ozone dans l'oxydation des huiles essentielles, par Ch.-T. Kingzett, livr. 407, novembre, p. 1020.

Huiles et graisses minérales, livr. 398, février, p. 161.

Hydrate de purpurine. — Ses propriétés, livr. 402, juin, p. 498.

Hydrate de chloral. — Action du sulfure d'ammonium, par Edmond Davy, livr. 404, août, p. 760.

Hydrogène. — Sa dissolution dans les métaux et la décomposition de l'eau par le fer, par Troost et Hautefeuille, livr. 401, mai, p. 432.

Hydroxylamine. — Sur un nouveau mode de formation, par V. Meyer et J. Locher, livr. 402, juin, p. 509.

Hypochlorite calcique du chlorure de chaux, par Charles-T. Kingzett. — Sur sa nature véritable, livr. 406, octobre, p. 961.

I

Identité du mode de formation de la terre et du soleil, par Gazan, livr. 405, septembre, p. 866.

Indigo. — Différentes formules d'application pour l'impression, par E. Friès et E. Steiner, livr. 397, janvier, p. 77. — Notice sur cette matière colorante naturelle, par E. Kopp, livr. 406, octobre, p. 918.

Industrie des corps gras et produits de la distillation en vases clos, par E. Kopp, livr. 398, février, p. 158.

Installation du Bureau des longitudes et discours prononcés à ce sujet, livr. 407, novembre, p. 1069.

Instruments à archet. — Les notes défectueuses; moyen d'y remédier, par A. Dieu, livr. 399, mars, p. 282.

Iode. — Son dosage, par E Sænstadt, livr. 400, avril, p. 334. — Sur une réaction de l'iode, par Compani, *ibid.*

Iodure d'éthylène, par E. Gustavson, livr. 401, mai, p. 413.

Iodure de potassium. — Sa fabrication avec les eaux du lessivage du kelp ou soude brute, livr. 399, mars, p. 269.

Isalizarine. — Ses propriétés, livr. 402, juin, p. 496.

Isopurpurine. — Ses propriétés, livr. 402, juin, p. 498.

J

Jus de betteraves. — Sur les substances minérales qu'ils contiennent et sur la potasse qu'on en extrait, par E. Peligot, livr. 399, mars, p. 271. — Action de l'hydrate de baryte sur certains composés minéraux et organiques qui y sont contenus, par P. Lagrange, *ibid.*, p. 280. — De l'achat des betteraves basé sur la densité des jus, par Durin, livr. 405, septembre, p. 861.

L

Laboratoire zoologique expérimental fondé à Roscoff, par Lacaze-Duthiers, livr. 397, janvier, p. 21.

Larves, limaces et hannetons. — Composition contre leurs dévastations, par F. Moll, livr. 403, juillet, p. 643.

Leçons sur la fabrication de la bière, par le docteur Graham (suite), livr. 401, mai, p. 462, livr. 403, juillet, p. 613 (fin).

Lépidoptères à pompe perforante, destructeurs des oranges (ophidères), par J. Kunckel, livr. 406, octobre, p. 968.

Liqueur de Fehling. — Influence de l'eau distillée bouillante, par Boivin et Loiseau, livr. 397, janvier, p. 11. — Sa décomposition. Dosage du glucose en présence du sucre, par Champion et Pellet, livr. 399, mars, p. 263.

Liqueurs de Fehling et de Barreswill. — Sur une modification de ces liqueurs employées au dosage du glucose, par P. Lagrange, livr. 402, juin, p. 538.

Lokao. — Notice sur cette couleur, livr. 406, octobre, p. 926.

Lumière. — Détermination de sa vitesse et de la parallaxe du soleil, par A. Cornu, livr. 397, janvier, p. 17.

M

Magnésie. — Sa précipitation, par le docteur Mohr, livr. 400, avril, p. 374.

Maladie de la vigne. — Résultats des expériences faites par la Commission du département de l'Hérault, par M. Marès; et emploi des sulfocarbonates contre le Phylloxera, par Dumas, livr. 402, juin, p. 542. — Documents officiels et rapport de Dumas, livr. 403, juillet, p. 630. — Des procédés mis en usage pour guérir la vigne, par Marius Morel, livr. 404, août, p. 736. — Procédés Rohart, *ibid.*, p. 740. — Rapport de Mouillefert sur la manière d'employer les sulfocarbonates, *ibid.*, p. 742. — Procédé de Gouhet contre le Phylloxera. — Protestation de De Laage contre le rapport de Mouillefert, livr. 406, octobre, p. 972.

Mannite. — Son pouvoir rotatoire, par G. Bouchardat, livr. 398, février, p. 176. — Recherches, par L. Vignon, livr. 401, mai, p. 418.

Matière bleue rencontrée dans une argile et ayant de l'analogie avec l'outremer, par P. Thenard, livr. 405, septembre, p. 864.

Matière colorante pourpre dérivée du cyanogène, par G. Bong, livr. 400, avril, p. 366.

Matière grasse de la graine de l'arbre à huile de la Chine, par S. Cloez, livr. 406, octobre, p. 971.

Matières colorantes artificielles. — (Exposition de Vienne.) Description, par Émile Kopp, des plus importantes qui se trouvent dans le commerce, livr. 408, décembre, p. 1108.

Matières colorantes bleues. — Nouveau procédé pour leur préparation directement solubles dans l'eau, par De Laire, livr. 397, janvier, p. 91.

Matières colorantes du goudron de houille. — Manière de les reconnaître, par H. Goldschmit, livr. 399, mai, p. 268.

Matières colorantes naturelles d'origine organique. — Leur exposition à Vienne, livr. 402, juin, p. 484.

Matières colorantes dérivées de l'aniline, par Ch. Lauth, livr. 405, septembre, p. 851.

Mer intérieure dans le Sahara, par Pomel, livr. 403, juillet, p. 642.

Mésidine, par A.-W. Hofmann, livr. 400, avril, p. 273.

Méta-éthyltoluène. — Sa synthèse, par E. Wroblevsky, livr. 399, mars, p. 226.

Météores à tourbillons. — Leur théorie, par Cousté, livr. 397, janvier, p. 18.

Météorites. — Dates qu'elles paraissent affectionner dans leur chute, par Charles Sainte-Claire Deville, livr. 408, décembre, p. 1142.

Méthyle. — Sur quelques propriétés de son nitrate, par Ch. Girard, livr. 398, février, p. 181.

Méthyl-hexyl-carbinol, par C. Schorlemmer, livr. 399, mars, p. 252. — Son point d'ébullition, par Neison, livr. 405, septembre, p. 875. — *Idem*, par Schorlemmer, p. 876.

Méthylanthracène et ses dérivés, par Otto Fischer, livr. 403, juillet, p. 600.

Microzymas et bactéries, par Béchamp, livr. 400, avril, p. 363.

Minerais de nickel et de cobalt. — Leur analyse, par R. Fresenius, livr. 400, avril, p. 329.

Monazite et xénotime. — Leur reproduction artificielle, par F. Radominski, livr. 399, mars, p. 275.

Monoéthylène-dinaphtyldiamine, par F. Reuter, livr. 402, juin, p. 505.

Monstruosité double. — Nouveau genre, l'*Ileadelphe*, par Dareste, livr. 405, septembre, p. 866.

N

Naphtylamine. — Sur les acides sulfoconjugués qu'elle forme, par Ernst Schmidt et Bernh. Schaal, livr. 397, janvier, p. 81.

Narcéine. — Réaction pour la reconnaître, par A. Vogel, livr. 398, février, p. 185. — Sulfates de narcéine et autres dérivés, par Beckett et Alder Wright, livr. 407, novembre, p. 1048.

Narcotine. — Sa préparation avec les huiles de houille comme dissolvantes, livr. 400, avril, p. 300.

Neige. — Corpuscules aériens qu'elle contient, livr. 398, février, p. 172.

Némertiens. — Leur embryogénie, par J. Barrois, livr. 399, mars, p. 273.

Nickel. — Résultat de l'emploi du nickel précipité par l'action électrique de la pile, pour protéger les roses de la marine, par E. Duchemin, livr. 408, décembre, p. 1146.

Nickel et cobalt. — Analyse de leurs minerais, par R. Fresenius, livr. 400, avril, p. 329.

Nitrate de soude. — Son industrie dans l'Amérique du Sud, par V. L'Olivier, livr. 408, décembre, p. 1142.

Nitrile paratoluique et quelques-uns de ses dérivés, par E. Paterno et P. Spica, livr. 403, juillet, p. 661.

Nitrobenzol et nitrosonaphtaline, par Ad. Bæyer, livr. 398, mars, p. 223.

Nitrobutane tertiaire, par J. Tscherniak, livr. 402, juin, p. 507.

Nitroéthane et nitrométhane mono et bibromés. — Leurs propriétés, par Tscherniak, livr. 402, juin, p. 504.

Nodules à wollastonite, pyroxène fassaïte, etc., des laves de Santorin, par F. Fouqué, livr. 401, mai, p. 427.

Noir d'aniline. — Sur sa formation par l'électrolyse de ses sels, par Coquillon, liv. 406, octobre, p. 969.

Noix de Bancoul. — Parti que l'on peut tirer de son huile pour l'éclairage, par Corenwinder, livr. 404, août, p. 748. — Réfutation, par Heckel, livr. 406, octobre, p. 967.

Nutrition. — Action du fer sur la nutrition, par le docteur Rabuteau, livr. 402, juin, p. 549.

O

Observatoire du Bureau des longitudes. Ses premiers travaux, par Mouchez, livr. 407, novembre, p. 1063.

Orge Chevallier. — Sa germination, par Leclerc, livr. 398, février, p. 171.

Orléans (rocou, orcanette, anolto). — Notice sur cette matière tinctoriale, livr. 406, octobre, p. 927.

Orseille. — Notice sur cette matière tinctoriale, livr. 406, octobre, p. 924.

Oxyanthraquinone. — Ses propriétés, livr. 402, juin, p. 495.

Oxydation ménagée des carbures d'hydrogène. Amylène, par Berthelot, livr. 397, janvier, p. 21. — Analyse critique, par A. Naquet, livr. 404, août, p. 750.

Oxygène. — Sur les effets thérapeutiques de l'oxygène, par Tamin-Despalle, livr. 402, juin, p. 541.

Oxygène électrolytique. — Son action sur l'alcool vinique et sur l'alcool méthylique, par A. Renard, livr. 401, mai, p. 411 et 412.

Ozone. — Sur sa propriété décolorante, par A. Boillot, livr. 402, juin, p. 549. — Sa formation dans l'oxydation des huiles essentielles, par T. Kingzett, livr. 407, novembre, p. 1020.

P

Papier. — Etude micrographique de sa fabrication, par Aimé Girard, livr. 401, mai, p. 425. — Papier à calquer, livr. 398, février, p. 186.

Paraffines qui existent dans le pétrole de Pensylvanie, par Morgan, et observations de C. Schorlemmer, livr. 408, décembre, p. 1121 et 1125.

Parallaxe solaire. — Lettre de Galle touchant sa détermination par les observations de la planète *Flore*, livr. 402, juin, p. 548. — Obtenue par l'opposition de Mars, par Em. Liais, livr. 403, juillet, p. 645.

Paratonnerre. — Rapport de Fizeau, au nom de la Commission, sur les modifications à proposer au gouvernement, livr. 403, juillet, p. 646.

Parfumerie française (la) à l'Exposition de Vienne, livr. 405, septembre, p. 849.

Passage de Vénus. — Sur la nécessité qu'il y aurait d'examiner la valeur des observations individuelles qui seront présentées à l'Académie, par Le Verrier, livr. 399, mars, p. 274.

Passage de Vénus. — Lettre de M. Janssen sur son voyage au Japon, livr. 399, mars, p. 278. — Insuccès à Campbell, *ibid.*, p. 284. — Comparaison des premières observations, par Puiseux, livr. 401, mai, p. 436. — Documents recueillis par la mission envoyée à Pékin, par Fleuriais, livr. 402, juin, p. 551.

Persico. — Notice sur cette matière colorante, livr. 406, octobre, p. 924.

Pertes d'acide azotique dans la fabrication de l'acide sulfurique, par H.-V. Hasenbach, livr. 397, janvier, p. 68.

Pertes du Haut-Doubs et des moyens de les réduire, par H. Resal, livr. 399, mars, p. 270.

Peste. — Des foyers d'origine de la peste, de 1858 à 1874. Epidémicité et contagion de ce fléau, par J. de Tholozan, livr. 397, janvier, p. 15.

Petit-lait de Luchon. — Etude chimique, par Garrigou, livr. 400, avril, p. 362.

Pétrole de Pensylvanie. — Paraffines qu'il contient, par Morgan, et observations par C. Schorlemmer, livr. 408, décembre, p. 1121 et 1125.

Phénol. — Action de l'acide nitreux, par P. Weselsky, livr. 402, juin, p. 506.

Phosphore rouge. — Sa découverte est due à Schrotter et E. Kopp, livr. 402, juin, p. 547.

Phosphorescence des invertébrés marins, par De Quatrefages, livr. 399, mars, p. 271.

Phylloxera. — Combien de temps il peut résister à la submersion avant de périr complétement. Expériences de Masson, livr. 397, janvier, p. 9. — Sur son apparition prétendue à Prigny, près Genève, *ibid.*, p. 9. — Espèces du genre Phylloxera, par Signoret, *ibid.*, p. 14 et 18. — Recherche de la substance la plus efficace pour la combattre, par Max. Cornu, *ibid.*, p. 14. — Procédés de destruction employés par Rohart, livr. 404, août, p. 740.

— Procédés de destruction employés par Mouillefert, *ibid.*, p. 742. — Nouvelles de sa propagation, par Rœsler, livr. 398, février, p. 171. — Etat de la question, par Dumas, d'après les rapports officiels, livr. 403, juillet, p. 630. — Origine du Phylloxera à Cognac, par Mouillefert, *ibid.*, p. 642. — Influence de l'humidité et de la sécheresse, par Villedieu, *ibid.*, p. 643. — Emploi du xanthate de potasse, par Zœller et Grete, *ibid.*, p. 642. — Procédé de Goutret, de Thiers, pour sa destruction, livr. 406, octobre, p. 974. — Protestation de De Laage contre Mouillefert, *ibid.*, p. 975. (Voir encore à *Maladie de la vigne.*) — Phylloxeras sexués et l'œuf d'hiver. Lettre de M. Balbiani, livr. 407, novembre, p. 1064. — Lettre de M. Aubergier sur l'emploi favorable du sulfo-carbonate de potassium et explications de M. Dumas sur d'autres emplois heureux, livr. 408, décembre, p. 1144.

Pile analogue à celle de Bunsen, par Ch. Guérin, livr. 399, mars, p. 280. — Pile au chlorure d'argent de 3,240 éléments, par Warren de la Rue et H.-W. Muller, livr. 408, décembre, p. 1139.

Plastico-dynamique. — De la suite qu'il serait nécessaire de donner à ces recherches, par de Saint-Venant, et réponse de Tresca, livr. 405, septembre, p. 855.

Platine de l'Oural. — Sur l'élément pyroxénique de la roche qui y est associée, par Descloizeaux, livr. 401, mai, p. 431.

Platine natif magnétipolaire. — Son imitation artificielle, par Daubrée, livr. 400, avril, p. 364.

Poids moléculaires. — Détermination par la méthode de Landolt, livr. 405, septembre, p. 873.

Poisons végétaux. — Emploi du chloroforme pour les séparer dans les expertises de chimie légale, par J. Nowak, livr. 405, septembre, p. 873.

Polarisation rotatoire magnétique. — Recherches, par Henri Becquerel, livr. 403, juillet, p. 643.

Pomme de terre. — Sur un insecte, le *Doryphora*, qui les attaque, livr. 398, février, p. 178.

Production d'une substance analogue à l albumine commune au moyen de la fibrine, par A. Gautier, livr. 401, mai, p. 410.

Produits organiques. — Sur une distinction à établir entre les produits naturels et les artificiels, par Pasteur, livr. 405, septembre, p. 856.

Propionate de plomb, par Linnemann, livr. 400, avril. p. 336.

Protozoaires. — Leur résistance aux divers agents de pansement généralement employés en chirurgie, par Demarquay, livr. 398, février, p. 170.

Pseudonitrols, par V. Meyer et J. Locher, liv. 399, mars, p. 230.

Pseudopurpurine. — Ses propriétés, livr. 402, juin, p. 498.

Publications nouvelles. — Traité des maladies du cœur, par A. Friedreich. — Eléments de thérapeutique et de pharmacologie, par A. Rabuteau (2e édition). — Eléments de toxicologie et de médecine légale, par le même. — Les œuvres de Ch. Darwin, livr. 397, janvier, p. 95.

Publications nouvelles. — Chimie appliquée à la physiologie, à la pathologie et à l'hygiène, par E.-Arm. Gautier. — Traité d'analyse chimique, à l'aide de liqueurs titrées, par le docteur Frédéric Mohr (2e édition). — Eléments de toxicologie et de médecine légale, par A. Rabuteau. — Traité complet de l'acide phénique appliqué à la médecine, par le docteur Déclat (2e édition). — Traité pratique des maladies des reins, par le docteur Rosenstein. — Dictionnaire des altérations et falsifications des substances alimentaires médicamenteuses et commerciales, par A. Chevallier et E. Baudrimont. — Traité des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille, par P. Bolley et E. Kopp, livr. 398, février, p. 187.

Publications nouvelles. — Annuaire pour l'an 1875, publié par le Bureau des longitudes. — Annuaire pour l'an 1875, publié par l'Observatoire météorologique et agricole de Montsouris. — Traité pratique de la détermination des drogues simples d'origine végétale, par G. Planchon. — L'année scientifique et industrielle pour 1874, par L. Figuier. — Connaissance des temps ou des mouvements célestes, à l'usage des astronomes et des navigateurs, pour 1876, par le Bureau des longitudes. — Les grandes usines, par Turgan, livr. 399, mars, p. 194 et 287.

Publications nouvelles. — Des forces physico-chimiques et de leur intervention dans la production des phénomènes naturels, par Becquerel. — Traité d'analyse zoochimique, qualitative et quantitative, par Gorup-Besanez. — Traité élémentaire de minéralogie, par F. Pisani. — Leçons de chimie élémentaire, appliquées aux arts industriels, par J. Girardin. — Lettres physiologiques de Carl Vogt. — L'art dans la parure et dans le vêtement, par Ch. Blanc. — Histoire des éventails, par S. Blondel. — Précis d'analyse qualitative, inorganique et organique, par le docteur A. Classen. — Traité de chimie générale et élémentaire, par A. Cahours. — Essai sur les piles, par A. Callaud. — Des névroses menstruelles, par le docteur P. Berthier. — Des névroses diathésiques, par le même. — Eléments d'urologie, par le docteur Rabuteau, livr. 400, avril, p. 379.

Publications nouvelles. — Rapports des membres français à l'Exposition universelle de Vienne, en 1873. — Influence de la pression de l'air sur la vie de l'homme, par le docteur Jourdanet. — Leçons élémentaires de chimie moderne, par Ad. Wurtz. — La théorie des atomes dans la conception générale du monde, par A. Wurtz. — Abrégé des éléments de géologie, par Sir Charles Lyell. — Eléments de géographie générale, par Henry Chotard. — Essais d'amélioration de la culture de la garance, par Aug. Besse et A. Rieu. — Le lendemain de la mort, par Louis Figuier. — Méthodes chimiques pour la recherche des falsifications, etc., par Ferdinand Jean. — Emplois agricoles du sel marin, par Fréd. Fraisse. — Essai d'un catalogue minéral algérien, par A. Papier. — Causeries scientifiques, découvertes et inventions, progrès de la science et de l'industrie en 1874, par H. de Parville, livr. 401, mai, p. 479.

Publications nouvelles. — L'Officine, ou répertoire général de pharmacie pratique, par Dorvault. — Compendium de pharmacie pratique, par Deschamps (d'Avallon). — Traité thérapeutique et clinique d'hydrothérapie, par le docteur L. Fleury (4e édition). — Premier Mémoire sur la pulvérisation des engrais, par Menier. — Cours de mécanique à l'usage des Ecoles d'arts et métiers, et de l'enseignement spécial des lycées, par Pascal Dulos, livr. 402, juin, p. 575.

Publications nouvelles. — Dictionnaire astronomique, par A. Herpin. — Mémoire sur les étuves à farine, par Ordinaire de Lacolonge. — Des propriétés physiologiques du bromure de camphre, par le docteur Louis Pathault. — Annuaire de pharmacie, par le docteur Méhu. — Annuaire des progrès de la chimie pure, par le docteur Wilhem Stædel. — Histoire de la génération chez l'homme et chez la femme, par le docteur David Richard. — Géologie des environs de Paris, par Stanislas Meunier. — Les fermentations, par P. Schultzenberger. — Le Soleil, par le Père Secchi (2e édition). — Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur, par G. Hirn (3e édition). — La lumière, par John Tyndall. — Matière et éther, par X. Kretz. — L'unité dynamique, par Félix Marco. — Physique et physique du globe, par divers auteurs réunis, par l'abbé Moigno. — La Foi et la Science, par l'abbé Moigno. — La grande Pyramide ; ses mystères, ses merveilles et ses enseignements, par Piazzi Smith. — Traité d'anatomie topographique, avec application à la chirurgie, par P. Tillaux, livr. 403, juillet, p. 669.

Publications nouvelles. — La création et ses mystères dévoilés. — Cours de chimie générale élémentaire, par Fred.

Hetet. — Traité pratique des essais au chalumeau, par A. Terreil, livr. 404, août, p. 674.

Publications nouvelles. — Petite encyclopédie populaire, par Amédée Guillemin. Ont paru : la Lune; le Soleil; la Lumière et les Couleurs; le Son. — Etudes et lectures sur l'astronomie, par Flammarion. — La loi absolue du devoir et la destinée humaine au point de vue de la science comparée, par J. Rambosson. — Les Merveilles de l'industrie, par L. Figuier. — Nouveau Traité de matière médicale, de thérapeutique et de pharmacie vétérinaires, par F. Tabourin, livr. 405, septembre, p. 879.

Publications nouvelles. — De la glycosurie ou diabète sucré, par le docteur Bouchardat. — La teinture moderne, par Max Singer, livr. 406, octobre, p. 882.

Publications nouvelles. — Enseignement du laboratoire ou exercices progressifs de chimie pratique, par Charles Loudon Bloxam. — La métaphysique en présence des sciences, par Domet de Vorges. — Histoire du second empire, par Taxile Delord (6 vol. in-8°), livr. 407, novembre, p. 978.

Publications nouvelles. — Eléments de géométrie projective, par Louis Cremona (1 vol. in-8°). — Les insuccès en photographie, par V. Cordier (1 vol. in-12). — L'avenir économique, par Menier (1 vol. in-8°, de 608 pages). — La réforme économique. Revue bimensuelle, par Menier (1 vol. in-8°). — Bibliothèque des sciences contemporaines: Biologie, par le docteur Letaurneau. — Théorie des vibrations et Considérations sur l'électricité, par Frédéric Kastner, livr. 408, décembre, p. 1074.

Puits naturels du calcaire grossier, par Stanislas Meunier, livr. 401, mai, p. 433.

Pulvérisation des engrais. — Leur nécessité pour accroître la fertilité des terres, par Menier, livr. 399, mars, p. 275. — Réclamation de Chevreul en faveur de Changeux, *ibid.*, p. 278.

Purpurine. — Ses propriétés, livr. 402, juin, p. 497.

Purrée. — Notice sur son emploi, livr. 406, octobre, p. 926.

Putréfaction. — Influence des racines de végétaux vivants sur la putréfaction, par Jeaunel, livr. 401, mai, p. 433.

Putréfaction produite par les bactéries en présence des nitrates alcalins, par Meusel, livr. 407, novembre, p. 1062.

Pyrites employées en France à la fabrication de l'acide sulfurique, par Aimé Girard et H. Morin, livr. 405, septembre, p. 860.

Pyrophone. — Application du gaz d'éclairage, par F. Kastner, livr. 397, janvier, p. 14.

Q

Quinine. — Sa préparation avec les huiles de houille comme dissolvantes, livr. 400, avril, p. 300.

Quinquina. — Sur les essais d'acclimatation des arbres à quinquinas à l'île de la Réunion, par Vinson, livr. 397, janvier, p. 13.

R

Refroidissement artificiel de masses d'air considérables par le contact avec un liquide refroidi, par Mignon et Rouart, livr. 408, décembre, p. 1138.

Requin femelle pêché dans le canal de Suez et contenant douze requins tout vivants, par de Lesseps, livr. 397, janvier, p. 22.

Revue des méthodes d'analyse des produits industriels, par G. Pouchet, livr. 398, février, p. 148 ; livr. 402, juin, p. 527 ; livr, 405, septembre, p. 771.

Rouge d'Alcana (orcanette). — Notice sur cette matière colorante, livr. 406, octobre, p. 926.

Rubis de cuivre et les verres qui s'y rattachent, par Pau Ebell, livr. 398, février, p. 99.

Rubis d'or, livr. 398, février, p. 126.

Rufiopine. — Ses propriétés, livr. 402, juin, p. 499.

Ruthénium et ses composés oxygénés, par Henri Deville et H. Debray, livr. 400, avril, p. 360.

S

Safflor. — Notice sur cette matière colorante, livr. 406, octobre, p. 926.

Sang. — Quantité d'oxygène qu'il peut absorber aux diverses pressions barométriques, par P. Bert, livr. 401, mai, p. 429. — Sa transformation en poudre soluble, par le docteur G. Lebon, livr. 407, novembre, p. 1061. — Sa coagulation spontanée en dehors de l'organisme, par Mathieu et Urbain. Réponse à Glénard, livr. 407, novembre, p. 1063.

Sang putréfié. — Recherches sur son principe toxique, par V. Feltz, livr. 400, avril, p. 366, et livr. 403. juillet, p. 642.

Santonine. — Sa préparation avec les huiles de houille comme dissolvantes, livr. 400, avril, p. 303.

Sarcosine et guanidine. — Leur combinaison, par E. Baumann, livr. 401, mai, p. 478.

Sauterelles. — Leur invasion en Algérie, par H. Brocard, livr. 399, mars, p. 274.

Scaphandres et cloches à plongeur de l'air irrespirable, par L. Ondirt, livr. 404, août, p. 761.

Sécheresse. — Son influence sur les cryptogames, livr. 403, juillet, p. 642. — Son influence sur le Phylloxera, *ibid.*, p. 643.

Sels alcalins. — Sur le rôle qu'ils exercent sur la végétation de la betterave et de la pomme de terre, par Pagnoul, livr. 402, juin, p. 540.

Sels ammoniacaux. — Leur analyse industrielle, livr. 405, septembre, p. 784.

Sels biliaires. — Leur apparition dans le sang et les urines à la suite de certaines formes d'empoisonnement, par V. Feltz et E. Ritter, livr. 408, décembre, p. 1144.

Sels des eaux-mères des marais salants. — Leur analyse industrielle, livr. 405, septembre, p. 781.

Sels marins. — Observations sur l'extraction du sel marin des sources salées, par le docteur Roux, livr. 404, août, p. 675.

Sels. — Recherches sur la décomposition de quelques sels par l'eau, par Ditte, livr. 397, janvier, p. 71.

Sels. — Sur la diffusion simultanée de certains sels, par C. Marignac, livr. 401, mai, p. 421.

Septicémie. — Nouvelles recherches, par Feltz, livr. 397, janvier, p. 12.

Série grasse. — Recherches sur les produits de substitution des composés nitrés, par J. Tscherniak, livr. 402, juin, p. 503. — Action des acides sur les dérivés de la série grasse, par V. Meyer et J. Locher, livr. 402, juin, p. 510.

Serpent de la Cochinchine. — Ses habitudes, par A. Morice, livr. 398, février, p. 177.

Signes ophthalmoscopiques de la mort, par J. Gayat, livr. 400, avril, p. 363.

Société d'encouragement. — Distribution de prix et médailles dans sa séance du 25 juin, livr. 403, juillet, p. 668.

Solanées vireuses. — De leur influence sur les rongeurs et les marsupiaux, par Heckel, livr. 404, août, p. 746.

Solfatare de Pouzzoles. — Absorption de l'ammoniaque de l'air par cette terre volcanique, par S. de Luca, livr. 401, mai, p. 427.

Solutions salines et eau adhérente, par Ed. Guterie, livr. 408, décembre, p. 1143.

Soude et sels de soude. — Leur titrage et essai. Procédé industriel, par G. Pouchet, livr. 398, février, p. 148.

Soufre. — Son dosage, par Eschka, livr. 400, avril, p. 376. *Idem*, par A. Sauer, livr. 401, mai, p. 404.

Strychnine. — Sa préparation avec les huiles lourdes comme dissolvantes, livr. 400, avril, p. 305. — Procédé pour la séparer et déceler dans les recherches de chimie légale, par Gray et Lymann, livr. 405, septembre, p. 874.

Stucs ou plâtres dits *alunés*. — Nouveau procédé de fabrication, par E. Landrin, livr. 398, février, p. 182.

Suc gastrique. — Sur la nature de l'acide qu'il renferme, par Rabuteau, livr. 398, février, p. 172. — *Idem*, grand travail de Richard Maly, d'Insbruck, livr. 405, septembre, p. 784.

Sucre de raisin. — Recherches sur sa combinaison avec le cuivre et sur l'essai de Fromsdorf, par E. Salkowski, livr. 400, avril, p. 337.

Sucre. — Méthode et table pour les essais polarimétriques des jus de betteraves, par E. Perrot, livr. 401, mai, p. 476. — Le mycéllium des écumes de défécation dans les sucreries, par le même, *ibid.*, p. 477. — Proposition de Maumené pour l'essai des sucres, livr. 403, juillet, p. 647. — Leur analyse commerciale et influence des sels et du glucose sur leur cristallisation, par Durin, livr. 407, novembre, p. 1066.

Sulfate d'alumine. — Son essai industriel, livr. 405, septembre, p. 779.

Sulfate de mercure. — Action de l'eau, par A. Ditte, livr. 397, janvier, p. 71.

Sulfate de potasse. — Son essai industriel, livr. 405, septembre, p. 783.

Sulfate de soude. — Son essai industriel. livr. 405, septembre, p. 774.

Sulfate double de potasse et de chaux. — Etude de ce sel double, par A. Ditte, livr. 397, janvier, p. 75.

Sulfocarbonate de chaux. — Son emploi préférable contre le Phylloxera, par Cauvy, livr. 405, septembre, p. 863.

Sulfocarbonate de potassium. — Son emploi le meilleur contre le Phylloxera, comme toxique, d'après Cornu, livr. 397, janvier, p. 18. — Note de Dumas sur son emploi, livr. 402, juin, p. 542. — Sa dissociation en présence des sels ammoniacaux, par Rommier, livr. 403, juillet, p. 644. — Sur un réactif propre à le reconnaître en dissolution, par A. Mermet, livr. 405, septembre, p. 867. — *Id.* Procédé pour en doser le soufre, par David et Rommie, *ibid.*, p. 858. — Lettre de Aubergier sur l'emploi favorable du sulfocarbonate de potassium et explications de Dumas sur d'autres emplois heureux contre le Phylloxera, livr. 408, décembre, p. 1144.

Sulfure de carbone (proto-). — Recherches sur ce nouveau composé, par Sidot, livr. 404, août, p. 748.

Sulfure de mercure. — Sur quelques combinaisons obtenues avec ce corps, par Karl Heumann, livr. 397, janvier, p. 84. — Action du chlorure de cuivre sur ce sulfure, *ibid.*, p. 85.

Superphosphate de chaux. — Nouvel appareil pour sa fabrication continue, par Thibault, livr. 402, juin, p. 548. — Son essai industriel, livr. 405, septembre, p. 748.

Système nerveux. — Considérations cliniques et expérimentales, par le docteur Bouillaud, livr. 405, septembre, p. 855. — Critique, par le docteur Fournier, *ibid.*

T

Tannin. — Son dosage, par Muntz et Ramspacher, livr. 397, janvier, p. 92. — Dosage dans les vins, par A. Carpeni, livr. 402, juin, p. 561.

Télescopes (les grands) et les grandes lunettes, par R. Radau, livr. 408, décembre, p. 1096.

Températures. — Au-dessous d'un sol gazonné, pendant les derniers froids, par Becquerel, livr. 398, février, p. 177.

Tempête à l'Académie. — Le Verrier, Faye, l'amiral Paris, livr. 406, octobre, p. 976.

Terrains salés du Midi. — Nouveau procédé de dessalement qui leur est appliqué, par A. Joannon, livr. 401, mai, p. 435.

Thymol naturel et thymol synthétique. — Recherches sur quelques dérivés de ce corps, par E. Paterno, livr. 403, juillet, p. 653.

Toluidine synthétique d'après la réaction d'Hofmann et Martius. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 328.

Travail des Anglais en chimie. — Protestation contre *la petite phrase* de Wurtz, livr. 406, octobre, p. 975.

Tremblement de terre. — Observation de S. M. don Pedro, livr. 399, mars, p. 272. — *Idem* à la Martinique, non ressenti à la Guadeloupe, par Duvignau, livr. 408, décembre, p. 1143.

Trombe des Hayes (Vendômois). — Ravages qu'elle a produits, par Nossel, livr. 402, juin, p. 539.

Tungstène. — Sa préparation, par Ferdinand Jean, livr. 407, novembre, p. 1055.

Tunnel sous-marin entre la France et l'Angleterre. — Projet annoncé par de Lesseps, livr. 398, février, p. 177.

U

Urée. — De sa formation dans le corps des animaux, par O. Schultzen, livr. 405, septembre, p. 869.

Urine. — Sur un nouveau corps qu'on y trouve après l'ingestion d'hydrate de chloral, par Musculus et de Mermé, livr. 401, mai, p. 437. — Dosage de l'oxygène libre dans l'urine, par D. Freire, livr. 405, septembre, p. 863.

V

Vases en étain et étamages contenant du plomb. — Action des liquides alimentaires ou médicamenteux, par Fordos, livr. 403, juillet, p. 634.

Végétation. — Des effets différents d'une même température, sur une même espèce, au nord et au midi, par A. de Candolle, livr. 403, juillet, p. 643.

Veratrine. — Sa préparation avec les huiles de houille comme dissolvantes, livr. 400, avril, p. 304.

Vernis limpide et flexible pouvant servir aux apprêts des tissus, par C. Puscher, livr. 398, février, p. 185.

Vernis noir pour bois, livr. 398, février, p. 185.

Verres colorés en rouge par le cuivre, par Paul Ebell, livr. 398, février, p. 101.

Verres colorés par l'argent, par le même, *ibid.*, p. 120.

Verres de Bohême. — Sur l'inconvénient de leur emploi dans les analyses chimiques, et, en particulier, dans l'alcalimétrie, par P. Truchot, livr. 397, janvier, p. 20.

Verres de plomb colorés en noir, par le même, *ibid.*, p. 127.

Verre durci ou trempé, et sur sa résistance au choc et à la chaleur, par Alfred de la Bastie, livr. 400, avril, p. 369. — Brevets et Mémoires descriptifs du même, livr. 404, août, p. 766.

Vers à soie. — Constatation de la parthénogénèse, par A. Barthélemy, livr. 397, janvier, p. 15.

Vibrations sonores, par Decharme, livr. 401, mai, p. 434.

Vibrions. — Sur la présence et la formation des vibrions dans le pus des abcès, par Albert Bergeron, livr. 399, mars, p. 283.

Vigne, oïdium et Phylloxera, par de Goudenove, livr. 400, avril, p. 377.

Vignes. — Expériences sur leur submersion, par Grimaud (de Caux), livr. 397, janvier, p. 9. — Expériences faites avec des agents vénéneux sur des vignes saines, par A. Baudrimont, *ibid.*, p. 19. — Des procédés mis en usage pour les guérir, par Marius Moret, livr. 404, août, p. 736.

Vins. — Analyse des vins, par le docteur Macagno, livr. 403, juillet, p. 623.

Violet d'aniline. — Impuretés et falsifications, par F. Springmuhl, livr. 398, février, p. 184.

Virus. — Du transport et de l'inoculation des virus, charbonneux et autres, par les mouches, par J.-P. Mégnin, livr. 397, janvier, p. 15.

W

Wolfram. — Son analyse, par Ferdinand Jean, livr. 407, novembre, p. 1055.

X

Xanthate de potasse. — Son emploi contre le Phylloxera, par Ph. Zœller et A. Grete, livr. 403, juillet, p. 642.

Xanthopurpurine. — Ses propriétés, livr. 402, juin, p. 496.

Xénotine et monazite. — Leur reproduction artificielle, livr. 399, mars, p. 275.

TABLE DES NOMS D'AUTEURS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

A

Abbadie (D'). — Sur la latitude d'Abbadia, livr. 405, septembre, p. 858.

Abassi. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 168.

Abeille (Dr). — Traitement des déviations utérines, livr. 406, octobre, p. 968.

Abesser (O.-W). **Jani** et **M. Marcker.** — Recherches sur les méthodes de dosage de l'acide phosphorique, faites à la station agricole de Halle-sur-Saale, livr. 397, janvier, p. 44.

Abria. — Lois de la double réflexion intérieure dans les cristaux biréfringents uni-axes, livr. 397, janvier, p. 10. *Idem*, livr., 401, mai, p. 434.

Achleitner. — Son exposition à Vienne, livr. 402, juin, p. 493.

Allemagne. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 328; livr. 402, juin, p. 493; livr. 406, octobre, p. 927.

Attman fils. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 168.

Amblet et **Poncet.** — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 321.

Amérique du Nord. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 165.

Amigues. — Observation d'un bolide à Couiza, livr. 407, novembre, p. 1065.

Amtsmuhle. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 167.

Ananoff. — Son exposition à Vienne, livr. 402, juin, p. 493.

Andral (Dr). — Documents pour servir à l'histoire de la glycosurie, livr. 401, mai, p. 434.

André. — Prix Lalande, livr. 403, juillet, p. 647. — Parallaxe solaire, livr. 404, août, p. 746.

André et **Angot.** — Leur retour de Nouméa, où ils sont allés assister au passage de Vénus. — Discours de M. Fremy, livr. 403, juillet, p. 640.

Andrews. — Expériences à hautes pressions, livr. 405, septembre, p. 865.

Angel-Marvaud. — Mention dans le prix Montyon. — Médecine et chirurgie, livr. 403, juillet, p. 648.

Anger. — Sur l'hétéroplastie, livr. 397, janvier, p. 9.

Angleterre. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 165.

Angot. — Éclipse de soleil des 28-29 septembre 1875, livr. 407, novembre, p. 1065.

Antoine (Charles). — Sur quelques propriétés mécaniques de la vapeur d'eau saturée, livr. 399, mars, p. 284. — *Idem*, livr., 407, novembre, p. 1064.

Arbaud-Blonzac. — Les orages de 1875, livr. 407, novembre, p. 1065.

Argelauder. — Directeur de l'Observatoire de Bonn. — Sa mort, livr. 400, avril, p. 365.

Arloing et **Tripier.** — Prix de physiologie expérimentale, livr. 403, juillet, p. 648.

Armand (Dr). — Prix de 1,200 francs, médecine et chirurgie (Montyon).—Encouragement, livr. 397, janvier, p. 25.

Armieux. — Récompense de 3,000 francs (prix Bréant), livr. 403, juillet, p. 648.

Aronheim (E.). — Sur la présence de l'alcool allylique parmi les produits de la distillation sèche du bois, livr. 397, janvier, p. 84.

Aubergier. — Emploi favorable du sulfocarbonate de potassium contre le Phylloxera, livr. 408, décembre, p. 1144.

Audoynaud. — Sur l'ammoniaque contenue dans les eaux marines et dans celles des marais salants du voisinage de Montpellier, livr. 407, novembre, p. 1066.

Autier. — Son projet d'aérage et d'assainissement des grandes villes, livr. 406, octobre, p. 970.

Autriche. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 329 et livr. 406, octobre, p. 927.

Autriche et Hongrie. — Leur exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 167.

Azan. — Le Phylloxera dans le département de la Gironde, livr. 404, août, p. 748.

B

Badoureau. — Prix de la marquise de Laplace, liv. 403, juillet, p. 649.

Bæyer. — Son exposition d'encre à Vienne, livr. 401, mai, p. 472.

Bæyer (Adolphe). — Sur le nitrobenzol et la nitrosonaphtaline, livr. 399, mars, p. 223. — Sur l'histoire de l'éosine, livr. 401, mai, p. 395.

Bæyer et **Caro.** — Synthèse des dérivés de l'anthraquinone au moyen de l'acide phtalique et les dérivés de la benzine, livr. 401, mai, p. 387.

Bæyer et **Jæger.** — Sur les amides de la diazobenzine, livr. 401, mai, p. 393.

BAINS (Les) D'OSTENSTEIN. — Leur exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 167.

Balbiani. — Grand prix des sciences physiques, livr. 397, janvier, p. 24. — Les Phylloxeras sexués et l'œuf d'hiver, livr. 407, novembre, p. 1064. — Sur la génération sexuelle des verticelliens, livr. 408, décembre, p. 1139.

Baldini. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Bannow (A). — Préparation de l'acide iodhydrique gazeux, livr. 397, janvier, p. 88.

Barbier (Ph.). — Sur le fluorène et l'alcool qui en dérive, livr. 403, juillet, p. 645.

Barkowski. — Son exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 923.

Baron-Barthélemy. — Ses divers procédés pour détruire le Phylloxera, livr. 403, juillet, p. 644.

Barrois (J.). — Des phénomènes généraux de l'embryogénie des némertiens, livr. 399, mars, p. 274. — Des formes larvaires des bryozaires, livr. 405, septembre, p. 866. — *Idem*, livr. 406, octobre, p. 970.

Barthélemy (A.). — Constatation de la parthénogénèse chez les vers à soie, livr. 397, janvier, p. 15. — Sur la rupture des vases par la congélation, livr. 398, février, p. 181. — Procédé permettant de mesurer le coefficient de dilatation absolue du mercure, livr. 402, juillet, p. 646.

Bassermann, Herschel et **Diffenbacher.** — Leur exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 473.

Bastie (Alfred de la). — Sur le verre durci ou trempé et sur sa résistance au choc et à la chaleur, livr. 400, avril, p. 379. — Son brevet complet, livr. 404, août, p. 768.

Baudet. — Sur les globes de Black, livr. 405, septembre, p. 867.

Baudrimont (A.). — Expériences sur l'action de divers produits en dissolution sur la vigne, livr. 397, janvier, p. 8 et 19. Observations sur la fermentation visqueuse, livr. 403, juillet, p. 639. — Sur des moyens à employer dans les ascensions aérostatiques, livr. 402, juin, p. 549.

Baumann (E.). — Combinaison de sarcosine et de guanidine, livr. 401, mai, p. 478. — Sur l'acide sarcosurique, *ibid.*, p. 478.

Béchamp. — Sa réclamation à propos d'une Note de M. Servel et d'une remarque de M. Balard, livr. 400, avril, p. 362. — Sur les matières optiquement actives autres que le glucose, qui existent normalement dans le vin et le caractérisent, livr. 401, mai, p. 437. — Réponse à M. Gayon, livr. 402, juin, p. 541. — *Ibid.*, livr. 403, juillet, p. 643. — Des microzymas et de leurs fonctions aux différents âges d'un même être, livr. 405, septembre, p. 863. — Dosage du glucose dans le vin, livr. 405, septembre p. 864.

Beckett (G.-H.) et **Alder Wright** (C.-R.). — Action des acides organiques et de leurs anhydrides sur les alcaloïdes naturels. Première partie, livr. 398, février, p. 139. — Deuxième partie, livr. 400, avril, p. 308. — Troisième partie, livr. 405, septembre, p. 834. — Quatrième partie, livr. 407, novembre, p. 1040. — Sur les sulfates de narcéine et sur d'autres dérivés de narcéine, livr. 407, novembre, p. 1048.

Becquerel. — Les courants électro-capillaires, livr. 397, janvier, p. 13. — *Idem*, livr. 401, mai, p. 423. — Des températures au-dessous d'un sol dénudé ou gazonné, pendant les derniers froids, livr. 398, février, p. 177 et livr. 401, mai, p. 429. — Présentation de son dernier ouvrage, livr. 399, mars, p. 274. — Sur le mode d'intervention des forces électro-capillaires dans les phénomènes de la nutrition, livr. 399, mars, p. 282. — Des forces physico-chimiques et de leur intervention dans la production des phénomènes naturels, livr. 400, avril, p. 378. — Mesure des affinités, etc., livr. 408, décembre, p. 1145.

Becquerel (Henri). — Recherches sur la polarisation rotatoire magnétique, livr. 403, juillet, p. 643.

Beghin et **Mène.** — Analyse du charbon minéral de l'île Suderoi, livr. 403, juillet, 645.

Beilstein (J.). — Procédé pour reconnaître la présence du chlore, du brôme et de l'iode, dans les matières organiques, livr. 398, février, p. 184.

BELGIQUE. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Belgrand. — Sur les distributions d'eau en Égypte, livr. 397, janvier, p. 17. — Coup d'œil d'ensemble sur le régime des principales rivières du nord, livr. 398, février, p. 178.

Belgrand et **Lemoine.** — Abaissement probable du débit des eaux de la Seine dans l'été et l'automne de 1875, livr. 403, juillet, p. 646.

Beni-Barde. — Mention. — Prix de médecine et de chirurgie, livr. 403, juillet, p. 640.

Bentham. — Son élection comme correspondant, livr. 403, juillet, p. 640.

Bérenger-Ferand. — Prix Montyon de 1,000 francs, médecine et chirurgie, livr. 403. juillet, p. 648.

Berg. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 473.

Berger. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318 et livr. 401, mai, p. 473.

Bergeret et **Mayençon.** — Citation honorable dans les prix de médecine et de chirurgie, livr. 397, janvier, p. 25.

Bergeron (Albert). — Sur la présence et la formation des vibrions dans le pus des abcès, livr. 399, mars, p. 283. — Traitement des varices, livr. 408, décembre, p. 1142.

Bergeron (Dr) et **L'Hôte.** — Présence du cuivre dans l'organisme, livr. 399, mars, p. 273.

Berliner. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 473.

Bernard (Claude). — De l'emploi des moyennes en physiologie expérimentale et critique d'un Mémoire de Ch. Violette, livr. 408, décembre, p. 1140.

Bert (Paul). — De la quantité d'oxygène que peut absorber le sang aux diverses pressions barométriques, livr. 401, mai, p. 429. — Influence de l'air comprimé sur les fermentations, livr. 404, août, p. 745. — Observations de M. Trécul. — Dates des brevets de M. Bert et de M. Reynoso, *ibid.* — Obtient le prix biennal de 20,000 fr., livr. 405, septembre, p. 868.

Bertelli. — Observations microscopiques faites à Florence, livr. 401, mai, p. 428.

Berthelot. — Sur l'oxydation ménagée des carbures d'hydrogène : amylène, livr. 397, janvier, p. 21. — *Id.*, livr. 404, août, p. 750. — Analyse critique par A. Naquet. — Sur une nouvelle fonction chimique, les carbonyles, et sur la véritable fonction du camphre ordinaire, livr. 399, mars, p. 254. — Sur quelques problèmes

de mécanique moléculaire, livr. 400, avril, p. 364. — Sur les acides gras et leurs sels alcalins, livr. 401, mai, p. 424. — Sur l'acide acétique anhydre, *ibid.*, p. 428. — Sur la reconnaissance de l'alcool ordinaire mélangé avec l'esprit de bois, livr. 402, juin, p. 541. — Sur la synthèse des camphres par l'oxydation des camphènes, livr. 403, juillet, p. 646. — Sur le partage d'un acide entre plusieurs bases dans les dissolutions, livr. 404, août, p. 475.

Bertin. — Prix Plumey, de mécanique, livr. 397, janvier, p. 24.

Bertrand. — Son élection comme secrétaire perpétuel, livr. 397, janvier, p. 7 et 13. — Notes au sujet d'un théorème de M. Bienaymé, livr. 406, octobre, p. 970 et livr. 407, novembre, p. 1059. — Son intervention au sujet d'un Mémoire de M. Mouchot sur l'emploi industriel de la chaleur solaire, *ibid.*, p. 1064 et 1068.

Bertrand. — Prix de statistique (Montyon). Mention honorable, livr. 397, janvier, p. 24.

Bescherelle (Em.). — Sur les mousses des îles St-Paul, etc., livr. 408, décembre, p. 1142.

Best. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 473.

Betekoff. — Action de l'hydrogène sur le nitrate d'argent, livr. 397, janvier, p. 20.

Bidault. — Valeurs numériques des intervalles mélodiques dans la gamme chromatique chantée, livr. 404, août, p. 746.

Bienaymé. — Application d'un théorème nouveau de calcul des probabilités, livr. 406, octobre, p. 970.

Bienville. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 165.

Bindschedler et **Busch**. — Fabrication en grand de l'éosine, livr. 406, octobre, p. 974.

Bienvielle. — Son exposilion à Vienne, livr. 398, février, p. 165.

Bion. — Un passage de son livre, 4e édition, année 1752, sur la manière de faire un aimant artificiel, livr. 404, août, p. 747.

Birot. — Albumines pathologiques, zymases, etc., livr. 397, janvier, p. 23.

Blanchet. — Sur une mer intérieure dans le midi de l'Algérie, livr. 405, septembre, p. 864.

Blavier. — Sur l'influence électrique, livr. 397, janvier, p. 20.

Blondeau (Ch.). — Sa lettre au sujet de la discussion sur la génération spontanée, livr. 399, mars, p. 284. — De la fermentation et de la putréfaction considérées au point de vue de la physiologie, livr. 401, mai, p. 440. — Ferments et fermentations. — Introduction, livr. 406, octobre, p. 898. — Fermentation alcoolique, livr. 407, novembre, p. 979. — Sa lettre, livr. 408, décembre, p. 1152.

Blondlot. — Sur la détermination de la quantité de magnétisme d'un aimant, livr. 401, mai, p. 427.

Blondin de **Brutelette**. — Prix de botanique de La Fons-Melicocq (mention), livr. 403, juillet, p. 648.

Blumberg et **Comp**. — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Blumenthal et **Krieg**. — Livr. 401, mai, p. 473.

Bobierre. — Ébullition de l'acide sulfurique. — Manière de la régler, livr. 400, avril, p. 361. — Sur les inexactitudes que peut présenter le dosage de l'azote dens l'analyse des matières azotées employées comme engrais. — Réclamation contre M. Fordos, pour un petit appareil appelé *cherche-plomb*, livr. 401, mai, p. 437. — Observations sur l'analyse des matières azotées employées comme engrais, livr. 402, juin, p. 532. — Volatilisation de l'azote du guano péruvien, livr. 402, juin, p. 548.

Bock (de Copenhague). — Sur la décomposition des corps gras neutres, livr. 402, juin, p. 548 et livr. 405, septembre, p. 877.

Bock et **Defrey**. — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Bocourt. — Mœurs du saurien l'héloderme, livr. 401, mai, p. 428.

Bode. — Sur le procédé employé dans les usines royales de Friebourg pour priver l'acide sulfurique de l'arsenic qu'il contient, livr. 397, janvier, p. 26, avec une planche.

Boch. — Son exposition à Vienne, liv. 398, février, p. 167.

Boileau. — Son élection comme correspondant de la section de mécanique, livr. 401, mai, p. 429.

Boillot. — Sur la propriété décolorante de l'ozone, livr. 402, juin, p. 549.

Boiraux (G.) et **Leger** (E.). — De l'emploi comme dissolvantes des huiles de houille dans la préparation des alcaloïdes naturels, livr. 400, avril, p. 300.

Boivin et **Loiseau**. — Influence de l'eau distillée bouillante sur la liqueur de Fehling, livr. 397, janvier, p. 11.

Bollée. — Sur une voiture à vapeur, livr. 408, décembre, p. 1143.

Bonabry (A.). — Moyens de prévenir les inondations, livr. 408, décembre, p. 1143.

Bondonneau. — De l'amylogène ou amidon soluble, livr. 401, mai, p. 427.

Bong (G.). — Sur une matière colorante pourpre dérivée du cyanogène, livr. 400, avril, p. 366.

Bonnafont. — Prix de médecine et chirurgie (Montyon), citation honorable, livr. 397, janvier, p. 24.

Bonnet (Ossian). — Remarques sur une Note de M. Nicolaïdès, livr. 405, septembre, p. 864.

Boriekki. — Études microscopiques des roches, livr. 401, mai, p. 428.

Bornet. — Prix Demazières, botanique. — Encouragement de 1,000 francs, livr. 397, janvier, p. 24.

Borrelly. — Découverte d'une petite planète (146), livr. 403, juillet, p. 646.

Bote. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Bouchardat (G.). — Sur la synthèse d'un terpilène ou carbure camphénique, livr. 403, juillet, p. 646. — Prix Jecker, livr. 403, juillet, p. 648. — Pouvoir rotatoire de la mannite, livr. 398, février, p. 176.

Bouchut (Dr.) — Nouvelle méthode de traitement du rhumatisme cérébral par l'hydrate de chloral, livr. 403, juillet, p. 642. — Des signes ophthalmoscopiques différentiels de la commotion et de la contusion du cerveau, etc., livr. 404, août, p. 749.

Bouillaud (Dr). — Considérations cliniques et expérimentales sur le système nerveux, livr. 405, septembre, p. 855. — Enregistrement des battements du cœur, livr. 407, novembre, p. 1064.

Bouland (Pierre). — Prix de médecine et chirurgie (Montyon). — Encouragement de 1,200 francs, livr. 397, janvier, p. 25.

Bouley (J.-J.) et **Robbe**. — Prix Bréant. — Récompense de 3,000 francs, livr. 397, janvier, p. 24.

Bouniceau. — Dragues à formes marines, livr. 403, juillet, p. 639.

Bouquet. — Son élection comme membre dans la section de géométrie, livr. 402, juin, p. 540 et 541.

Bouquet de la Grye. — Lettre donnant des nouvelles de son voyage, livr. 397, janvier, p. 23. — Compte-rendu de son voyage, livr. 401, mai, p. 429. — Médaille Lalande. Prix d'astronomie, livr. 403, juillet, p. 647.

Bourdillat. — Prix de médecine et de chirurgie. Citation, livr. 397, janvier, p. 24.

Bourgoin. — Action du chlore sur le perbromure d'acétylène, livr. 397, janvier, p. 24. — *Idem*, livr. 399, mars, p. 277.— *Idem*, livr. 400, avril, p. 352. — Identité des dérivés bromés de l'hydrure d'éthylène tétrabromé avec ceux du perbromure d'acétylène, livr. 401, mai, p. 427. — Sur la préparation de thétylène perchloré, *ibid.*, p. 437. — De l'éthylène chlorobromé, livr. 404, août, p. 748.

Bourneville (D[r]). Action physiologique du camphre monobromé, livr. 405, septembre, p. 865.

Bourneville et **Yvon**. — Présence du cuivre dans le foie chez un malade traité par le sulfate de cuivre ammoniacal, livr. 400, avril, p. 362.

Bourrel (J.). — Prix de médecine et de chirurgie (Montyon). Mention, livr. 403, juillet, p. 648.

Boussinesq. — Sur deux lois simples de la résistance vive des solides, livr. 397, janvier, p. 15 et 20. — Sur des modes d'équilibre limite, etc., livr. 400, avril, p. 365; livr. 401, mai, p. 425.

Boussingault. — Analyses comparées du biscuit de gluten et de quelques aliments féculents, livr. 401, mai, p. 431 et 434.

Bouty. — Fonction magnétisante de l'acier trempé, livr. 401, mai, p. 427-435. — *Idem*, livr. 404, août, p. 749.

Boutin. — Délégué de l'Académie pour l'étude du Phylloxera, présente l'ensemble de ses travaux sur la vigne, livr. 399, mars, p. 280.

Brachet. — Nouvelle disposition de la lunette astronomique, livr. 407, novembre, p. 1060.

Brault. — Nouvelles cartes de météorologie nautique, livr. 406, octobre, p. 970.

Bredt (Otto) et **Comp**. — Leur exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 923, p. 926.

Bremond (L. et E.). — Leur exposition à Vienne, livr. 397, janvier, p. 25.

Bresse. — Prix Poncelet (mécanique), livr. 403, juillet, p. 647.

Brioschi. — Sur l'équation du 5[e] degré, livr. 401, mai, p. 429-434. — Réduction d'une forme cubique, livr. 407, novembre, p. 1065.

Brocard (H.). — Sur l'invasion des sauterelles en Algérie, livr. 399, mars, p. 274.

Broch. — Son élection comme correspondant, livr. 398, février, p. 173. — Son hommage à M. Mathieu, livr. 400, avril, p. 369.

Brœnner's. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 328.

Brongniart (Ad.). — Nouveaux documents sur la flore de la Nouvelle-Calédonie, livr. 397, janvier, p. 21. — Ses Pandances, livr. 402, juin, p. 551. — Sur la structure de l'ovule et de la graine des cycadées, livr. 405, septembre, p. 866.

Brosset. — Sur quelques documents relatifs à l'*amaraulleus blitum*, livr. 397, janvier, p. 13.

Broun. — Sur les courants atmosphériques, livr. 404, août, p. 768. — Période des taches solaires, livr. 408, décembre, p. 1143.

Brunett et **Comp**. — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Brunnschweiler. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 475.

Bryant et **May**. — Leur exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 474.

Buch et **Landauer**. — Leur exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 925.

Buchwalder (Ed.). — Les orages à grêle, livr. 407, novembre, p. 1063. — Sur l'emploi fait dans l'antiquité de la chaleur solaire, et réponse de M. Bertrand, livr. 407, novembre, p. 1068.

Bunge et **Corte**. — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 326.

Burdes. — Son exposition à Vienne, livr. 397, janvier, p. 25.

Byasson. — Prix Barbier (botanique). Encouragement de 1,000 francs, livr. 397, janvier, p. 24.

C

Cahours. — Sur les sulfines, livr. 403, juillet, p. 641.

Cahours et **Demarçay**. — Sur les hydrocarbures qui prennent naissance dans la distillation des acides gras bruts en présence de la vapeur surchauffée, livr. 404, août, p. 745.

Cailletet. — Sur le fer hydrogéné, livr. 399, mars, p. 277. — Influence de la pression sur la combustion, livr. 400, avril, p. 363.

Calley. — Prix de botanique de La Fons-Melicocq, livr. 403, juillet, p. 648.

Calta (J-D.). — Amphibodes du golfe de Marseille, livr. 401, mai, p. 434.

Camacho. — Sur un nouvel électro-aimant, livr. 399, mars, p. 280.

Candolle (De). — Des effets différents d'une même température sur la végétation selon les climats, livr. 403, juillet, p. 643.

Cap. — Prix de 1,000 francs, donné par la Société d'encouragement, pour ses travaux sur la glycérine, livr. 403, juillet, p. 668.

Carlet (G.). — Appareils schématiques nouveaux relatifs à la respiration, livr. 404, août, p. 746. — Sur le mode d'action des piliers du diaphragme, livr. 405, septembre, p. 858.

Carpeni (A.). — Dosage du tannin dans les vins, livr. 402, juin, p. 561.

Carrieu. — Sur un nouvel engrais, livr. 400, avril, p. 366.

Carvallo (J.). — Théorie des nombres parfaits, livr. 404, août, p. 749.

Castes (De). — Théorie des cyclones, livr. 403, juillet, p. 639.

Catalan. — Sur les nombres de Bernoulli, livr. 406, octobre, p. 970.

Cats. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Cauvet. — Sur l'absorption des liquides colorés, livr. 404, août, p. 748.

Cauvy. — Sur l'emploi du sulfo-carbonate de chaux contre le Phylloxera, livr. 405, septembre, p. 863.

Cazin (François). — Prix Trémont, livr. 397, janvier, p. 25.

Cazin (Achille). — Prix Trémont, livr. 403, juillet, p. 648. — Observations magnétiques faites à l'île Saint-Paul, livr. 408, décembre, p. 1142.

Cech et **Steiner**. — Sur l'éther diéthylique de l'acide xanthoracétique, livr. 405, septembre, p. 858.

Chà (Ambrosio della). — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 474.

Champion et **Pellet**. — De la décomposition de la liqueur de Fehling, livr. 398, février, p. 181. — *Idem*, son Mémoire complet, livr. 399, mars, p. 263. — De l'équivalence des alcalis dans les betteraves, livr. 402, juin, p. 541; livr. 404, août, p. 745.

Champoiseau. — Prises et débâcles du Danube, livr. 402, juin, p. 541.

Chancel. — Sur la gomme du vin, livr. 404, p. 748.

Chantran (S.). — Mécanisme de la dissolution intrastomacale des concrétions gastriques des écrevisses, livr. 397, janvier, p. 9.

Chapelas. — Courants de directions différentes dans le ciel, livr. 402, juin, p. 549. — Sur les étoiles filantes du mois d'août 1875, livr. 406, octobre, p. 967.

Chasles. — Nouveaux théorèmes, livr. 397, janvier, p. 21; livr. 399, mars, p. 278. — Théorie des normales, etc., etc., livr. 400, avril, p. 364. — Tangentes des courbes, livr. 405, septembre, p. 864. — Théorèmes, livr. 406, octobre, p. 965. — *Idem*, livr. 408, décembre, p. 1138. — Classe de courbes enveloppes, *ibid.*, p. 1143.

Chatanay. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Chatin (Joannès). — Prix Barbier. Botanique. Encouragement de 500 francs, livr. 397, janvier, p. 24. — Glandes foliaires, livr. 407, novembre, p. 1060.

Chautard. — Action des aimants sur les gaz raréfiés, livr. 402, juin, p. 549. — Phénomènes magnéto-chimiques, livr. 404, p. 749. — Spectre de la chlorophylle, livr. 408, décembre, p. 1126.

Chauveau (A.). — De l'excitation électrique unipolaire des nerfs, livr. 408, décembre, p. 1143 et 1146.

Chevilliet. — Sur l'erreur de la formule Poncelet, relative à l'évaluation des aires, livr. 401, mai, p. 434.

Chevreul. — Sa nomination de grand-croix, livr. 397, janvier, p. 94. — Recherche de l'inconnu, liv. 401, mai, p. 428. — Note à propos du Mémoire Menier sur la pulvérisation, livr. 399, mars, p. 278. — Désigné pour le conseil supérieur des Beaux-Arts, livr. 403, juillet, p. 641. — Explication des nombreux phénomènes qui sont une conséquence de la vieillesse, livr. 403, juillet, p. 646; livr. 404, août, p. 744, 746, 749. — Recherches historiques sur Van Helmont, liv. 405, septembre, p. 866; livr. 406, octobre, p. 865. — Réponse à M. Bouillaud, livr. 405, septembre, p. 858.

Chichester (A.) **Bell.** — Action des agents réducteurs sur la benzonitraniline et la benzonitrotoluidine, livr. 397, janvier, p. 89.

Chine. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Chiozza et **Figlio.** — Leur exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 168.

Chiozza. — Son procédé pour l'amidon, livr. 401, mai, p. 473. — Chrysène, chrysezarine, livr. 401, mai, p. 396.

Chuch (A.-H.). — Action de la baryte sur l'essence de girofle, livr. 404, août, p. 756.

Clamond. — Médaille d'or donnée par la Société d'encouragement pour sa pile thermo-électrique, livr. 403, juillet, p. 668.

Claude. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Claus (Ad.). — Sur l'oxyanthraquinone et l'alizarine, livr. 403, juillet, p. 598.

Clausen. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Clermont (Arthur de). — Sur l'acide trichloro-acétique et les trichloracétates, livr. 401, mai, p. 415.

Clermont (J.). — Sur la présence du bioxyde d'hydrogène dans la sève des végétaux, livr. 404, août, p. 745.

Clin (D[r]). — Préparation du camphre monobromé cristallisé, livr. 405, septembre, p. 865.

Cloez. — Sur la matière grasse de la graine de l'arbre à huile de la Chine, livr. 406, octobre, p. 971.

Clos (D.). — Des éléments morphologiques des feuilles oblongues des monocotylédones, livr. 405, septembre, p. 858.

Coez. — Son exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 927.

Coggia. — Prix Lalande (Astronomie), livr. 397, janvier, p. 24.

Colgate et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 165.

Colladon. — Sur l'orage de grêle qui a éclaté sur Genève, etc., liv. 404, août, p. 749; livr. 406, octobre, p. 970 et 971.

Colmann. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 473.

Commaille. — Son mémoire sur la fermentation visqueuse, livr. 397, janvier, p. 14. — Sur le dosage de la caféine; sa solubilité et son point de fusion, livr. 408, décembre, p. 1131.

Compagnie générale, pour la fabrication des allumettes chimiques en France, livr. 401, mai, p. 474.

Compagnie parisienne, pour le chauffage et l'éclairage au gaz. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 328.

Compani. — Réaction de l'iode, livr. 400, avril, p. 335.

Constantin. — Récompense de 1,500 francs sur le prix des arts insalubres, livr. 397, janvier, p. 25.

Consté. — Théorie des tempêtes, livr. 402, juin, p. 547. — Théorie des météores à tourbillons, livr. 397, janvier, p. 18.

Contejean. — Influence du calcaire sur la dispersion des plantes dites *calcifuges*, livr. 404, p. 748. — Revendication de priorité sur un fait de géographie botanique, livr. 405, septembre, p. 858.

Conti. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Coquillion (J.-J.). — Action du platine sur les hydrocarbures de la série benzénique, livr. 402, juin, p. 547. — Sur la formation du noir d'aniline, obtenu par l'électrolyse de ses sels, livr. 406, octobre, p. 969.

Corenwinder. — La noix de Bancoul, son huile, etc., livr. 400, août, p. 748.

Cornu (Maxime). — Inspection des vignes de Fregny, livr. 397, janvier, p. 9. — Prix Demazières (botanique), livr. 397, janvier, p. 24. — Recherche de la substance la plus efficace pour détruire le Phylloxera, livr. 397, janvier, p. 18. — Prix obtenu pour son étude sur la fécondation dans la classe des champignons, livr. 403, juillet, p. 647. — Sur des galles phylloxérées, livr. 405, septembre, p. 867. — Altérations déterminées sur la vigne par le Phylloxera, livr. 408, décembre, p. 1142.

Cornu. — Sur la diffraction; propriétés focales des réseaux, livr. 401, mai, p. 427. — Détermination de la vitesse de la lumière et de la parallaxe du soleil, liv. 397, janvier, p. 17.

Couda et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 165.

Coutaret. — Prix Barbier (botanique). Encouragement de 500 francs, livr. 397, janvier, p. 24.

Crespin. — Poste atmosphérique de Paris à Versailles, livr. 403, juillet, p. 645.

Crocé-Spinelli. — Prix de 1,000 francs, livr. 403, juillet, p. 647.

Crookes (William). — L'attraction et la répulsion produites par le rayonnement, livr. 402, juin, p. 552. — Réponse à M. Reynolds, livr. 403, juillet, p. 649.

Croullebois. — Valeur du coefficient de détente de la vapeur d'eau surchauffée, livr. 407, novembre, p. 1065. — Pouvoir rotatoire du quartz dans le spectre ultra-violet, livr. 408, décembre, p. 1138.

D

Darboux. — Interprétation des équations, livr. 397, janvier, p. 23. — Sur l'existence de l'intégrale dans les équations aux dérivées partielles, livr. 398, février, p. 176 et 178. — *Idem*, livr. 399, mars, p. 276.

Danemark. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Dareste. — Sur la reproduction des anguilles, livr. 405, septembre, p. 858. — Réclamation contre M. Joly sur un nouveau genre de monstruosité, *ibid.*, p. 861.

Daubrée. — Sur la formation de diverses espèces minérales cristallisées dans la source thermale de Bourbonne-les-Bains, livr. 400, avril, p. 360. — *Idem*, livr. 401, mai, p. 424; livr. 405, septembre, p. 858. — Imitation artificielle du platine natif magnétipolaire, livr. 400, avril, p. 364. — Association, dans l'Oural, du platine natif, à des roches à base de péridot, livr. 401, mai, p. 428. — Sur la cause de la chute de la poussière observée en Norwége et en Suède, livr. 402, juin, p. 545. — Chute d'une météorite à Sevrukow, livr. 408, décembre, p. 1138.

Dausse. — Sur l'éboulement et l'exhaussement naturels des lacs, livr. 397, janvier, p. 13.

David et **Rommier.** — Dosage du sulfure de carbone dans les sulfo-carbonates, livr. 405, septembre, p. 858.

Davis (Georges et H.). — Sur l'analyse de l'anthracène brut, livr. 403, juillet, p. 602.

D'Avont. — Moyen d'obtenir la latitude d'un lieu, livr. 399, mars, p. 279.

Davy (Edmond). — Action du sulfure d'ammonium sur l'hydrate de chloral, livr. 404, août, p. 760.

Declat (Dr). — Son Traité sur l'acide phénique, livr. 397, janvier, p. 13. — Sur le charbon de l'homme, livr. 404, août, p. 746.

Décharme. — Moyen de produire des vibrations sonores et des interférences sur le mercure, livr. 401, mai, p. 434. — Nappes mercurielles, livr. 403, juillet, p. 639. — Nouvelles flammes sonores, livr. 404, août, p. 746. — *Idem*, livr. 405, septembre, p. 867. — Marche de l'évaporomètre au sulfure de carbone, livr. 407, novembre, p. 1062.

Dechaux. — Mention pour le prix de médecine et de chirurgie, livr. 403, juillet, p. 648.

Dehaynin. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 327.

Deherain. — Réponse à M. A. Leclerc, livr. 405, septembre, p. 859.

Delachanal et **Mermet.** — Dosage du sulfure de carbone dans les sulfo-carbonates, livr. 404, août, p. 748. Sur un composé de platine, d'étain et d'oxygène analogue au pourpre de Cassius, livr. 406, octobre, p. 966. — Nouveau tube spectro-électrique, livr. 408, décembre, p. 1142.

Delahaye (E.). — De l'électricité atmosphérique et de la présence de l'hydrogène dans l'atmosphère, livr. 399, mars, p. 284.

Delagournerie. — Rapport sur un mémoire de M. Halphen, livr. 398, février, p. 176.

De Laire. — Préparation de matières colorantes bleues, directement solubles dans l'eau, livr. 397, janvier, p. 91.

Delaval et **Pleissen.** — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Delesse. — Carte hydrologique du département de Seine-et-Marne, livr. 408, décembre, p. 1143.

Demarçay. — Sur les éthers titaniques, livr. 398, février, p. 172. — Sur le bibromure de l'acide angélique, livr. 403, juillet, p. 645.

Demarquay (Dr). — Sur la résistance des protozoaires, aux divers agents de pansement généralement employés en chirurgie, livr. 398, février, p. 170. — Du traitement de l'obstruction intestinale au début, livr. 401, mai, p. 427.

Demedéci (Luigi). — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 474.

Demoget. — Ouverture d'un paquet cacheté, livr. 401, mai, p. 436. — Transformation de l'étincelle de la machine de Holtz, liv. 405, septembre, p. 857.

Depping. — Document historique sur Salomon de Caus, livr. 399, mars, p. 277.

Deprez. — Sur la vitesse d'aimantation et de désaimantation du fer, de la fonte et de l'acier, livr. 403, juillet, p. 643.

Desains. — Sur les variations solaires, livr. 403, juillet, p. 646.

Desains (P.) et **Aymonet.** — Études des bandes froides des spectres obscurs, livr. 406, octobre, p. 969.

Des Cloizeaux. — Propriétés optiques biréfringentes des quatre principaux feldspaths tricliniques, livr. 399, mars, p. 279. — Sur l'élément pyroxénique de la roche associée au platine de l'Oural, livr. 401 mai, p. 431.

Descressonières. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Deshaye. — Prix Cuvier, livr. 397, janvier, p. 25.

Deutsch et **Alfroy.** — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Devergie (Dr). — Réclamation de priorité pour le cuivre normal, livr. 404, août, p. 748.

Devin. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Devold. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Dezantière. — Sur les bruits du cœur, livr. 401, mai, p. 435.

Dias Brasil. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 165.

Didacki. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 475.

Dien. — Sur les notes défectueuses des instruments à archet, livr. 399, mars, p. 282.

Dietrich. — Son exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 927.

Dieulafait et **Hollande.** — Existence et développement de la zone à *avicula contorta* dans l'île de Corse, livr. 407, novembre, p. 1060.

Dieulafoix. — Prix de 2,400 francs, médecine et chirurgie (Prix Montyon), livr. 403, juillet, p. 648.

Dingler et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 324.

Ditte (A.). — Recherches sur la décomposition de quelques sels par l'eau, livr. 397, janvier, p. 71. — Dosage de l'acide borique, livr. 400, avril, p. 367. — Sur la solubilité du nitrate de soude et sa combinaison avec l'eau, livr. 402, juin, p. 549.

Dittler et **Herbst.** — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 324.

Dolfus (G.). — Observations critiques sur la classification des polipiers palézoïques, livr. 401, mai, p. 428.

Domeyko. — Météorites du désert d'Atacama, livr. 407, novembre, p. 1065.

Donato-Tomassi. — Sur une nouvelle source de magnétisme, livr. 402, juin, p. 540.

Don Pedro. — Sur un tremblement de terre observé à Saint-Paul, livr. 399, mars, p. 272. — Sa nomination comme correspondant, *ibid.*

Doumet-Adanson. — Sur l'acacia gommifère de Tunisie, livr. 397, janvier, p. 7.

Douriline. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Dubois. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Dubosc. — Son exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 927.

Duchemin (Émile). — Sur l'invention de la boussole circulaire attribuée à La Hire, livr. 397, janvier, p. 9. — Choix de la pierre dure à employer pour la construction des chapes des boussoles de marine, *ibid.*, p. 16. — Nouvelle boussole qui peut être utilisée sur la surface des liquides et donner l'heure par le soleil, livr. 398, février, p. 177. — Dernier type de sa boussole circulaire, livr. 402, juin, p. 550. — Médaille de 2e classe à l'Exposition de géographie, livr. 405, septembre, p. 578. — Rapport du commandant Lecacheur sur sa boussole, livr. 406, octobre, p. 972 et livr. 407, novembre, p. 1060. — Résultat de l'emploi du nickelage contre l'oxydation des roses de la marine, livr. 408, décembre, p. 1146.

Duclaux. — Pays vignobles atteints par le Phylloxera, livr. 402, juin, p. 546. — Disparition de la tache par le sulfocarbonate, livr. 408, décembre, p. 1146. — Séparation des liquides mélangés, *ibid.*

Ducretet. — Sur la résistance électro-chimique offerte par l'aluminium, livr. 399, mars, p. 274.

Dufet (H.). — Sur la conductibilité électrique de la pyrite, livr. 407, novembre, p. 1068.

Dujardin, Baumetz et **Audige.** — Sur les propriétés toxiques des alcools de fermentation, livr. 405, septembre, p. 858.

Dumas. — Sur l'emploi des sulfo-carbonates alcalins de Berzélius contre le Phylloxera, livr. 402, juin, p. 542. — Sur les dernières expériences favorables faites avec ce sel, livr. 408, décembre, p. 1144. — — Dumas, le chimiste, et l'Académie française, livr. 402, juin, p. 570.

Dumay. — Le bolide du 10 février à Segonzac (Charente), livr. 401, mai, p. 428.

Dupuy de Lôme. — Son projet de communication entre la France et l'Angleterre, par un service régulier de navires porte-trains entre Calais et Douvres, livr. 398, février, p. 177.

Durande. — Théorie de la dynamite, livr. 401, mai, p. 435.

Durin. — De l'achat des betteraves basé sur la densité du jus, livr. 405, septembre, p. 861. — De l'analyse commerciale des sucres et de l'influence des sels et du glucose sur la cristallisation du sucre, livr. 407, novembre, p. 1066.

Duvignau. — Tremblements de terre à la Martinique non ressentis à la Guadeloupe, livr. 408, décembre, p. 1143.

E

Ébelle (Paul). — Sur le rubis de cuivre et les verres qui s'y rattachent, livr. 398, février, p. 99 à 132.

Égypte. — Son Exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Éloy de Vicq. — Prix de botanique de La Fons-Melicocq, livr. 403, juillet, p. 648.

Empire allemand. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 324.

Engel. — Substitution du mercure à l'hydrogène dans la créatine, livr. 401, mai, p. 435. — Caractères du glycocolle, livr. 402, juin, p. 549. — Sur la taurine, livr. 403, juillet, p. 645.

Engler (C.) et **Volkhausen** (L.). — Dérivés nitrés et amidés de la benzanilide, livr. 402, juin, p. 506.

Équivalent. — Travail des Anglais en chimie et protestation contre la *petite phrase* de M. Wurtz, livr. 406, octobre, p. 975.

Erckenbrecker. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 473.

Eschka (A.). — Dosage du soufre dans les charbons minéraux et les cokes, livr. 400, avril p. 376.

Espagne. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319 et livr. 402, juin, p. 493.

Eynard. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

F

Fabre. — Sa méthode pour le cubage des bois, livr. 399, mars, p. 286.

Fabrique de savons et de produits chimiques de Pommerensdorf, a Berlin. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 167.

Fabrique de stéarine badoise, a Mannheim. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 167.

Fabrique viennoise des bougies d'Apollon et communauté des Savonniers. — Leur exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 168.

Fabrique de bougies **Flora.** — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 168.

Fabrique de bougies de stéarine, **Hermannstadt.** — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 168.

Fabrique de bougies de stéarine **Apollo.** — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Fabrique de Lilijcholmen. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Fabrique de bougies de stéarine. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Fabrique d'huiles minérales de Mouraievna. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 322.

Fabrique chimico-technique de Tourengius. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 322.

Fabrique d'huiles minérales et de paraffine de **Kœnig** et **Comp.** — Son exposition à Vienne, livr. 340, avril, p. 326.

Fabrique de Rœhnsol, pour les poudres de guerre, livr. 401, mai, p. 475.

Fabrique royale de poudre, de **Cooppal** et **Comp.**, à Wetteren, près de Gand, livr. 401, mai, p. 475.

Fabrique d'huiles réunies, de Breslau, **Hamen,** à Flensbourg. — Leur exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 167.

Fabriques d'alizarine artificielle qui existent dans les différents pays : Allemagne, Autriche (Bohême), France, Angleterre, Suisse, Russie, livr. 408, décembre, p. 1117.

Faivre. — De l'influence du système nerveux sur la respiration chez un insecte, livr. 401, mai. p. 429. — Mouvements rotatoires de manége chez un insecte, etc., livr. 402, juin, p. 548. — Sur les formations du ganglion frontal chez le *Dysticus marginalis*, livr. 403, juillet, p. 642.

Fano. — Encouragement de 1,200 francs. Prix de médecine et de chirurgie (prix Montyon), livr. 397, janvier, p. 24.

Farcot (Joseph). — Prix Plumey, livr. 403, juillet, p. 647.

Fautrat. — Influence des forêts sur le climat, livr. 403, juillet, p. 647. — *Idem* sur le débit des cours d'eau et sur l'état hygrométrique de l'air, livr. 398, février, p. 181.

Favre (Ernest). — Recherches géologiques sur la partie centrale du Caucase, livr. 397, janvier, p. 16.

Favre. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 476.

Favre (P.-A.). — Son Mémoire sur l'équivalence des forces chimiques, livr. 407, novembre, p. 1066.

Faye. — Méthode des moindres carrés, livr. 399, mars, p. 278. — Présentation de la *Connaissance des temps* pour 1876, *ibid.*, p. 281. — Réponse aux critiques de Peslin, livr. 401, mai, p. 427. — Réponse au Père Secchi et à Ch. Deville, *ibid.*, p. 436. — Sur les ascensions à grande hauteur, livr. 402, juin, p. 541. — Sur les cyclones, livr. 403, juillet, p. 639. — Sur la trombe de Caen, *ibid.*, p. 646. — Sur la trombe de Châlons, livr. 404, août, p. 745. — Les désastres de l'ouragan de 1860, près la Réunion, *ibid.*, p. 749. — Critique du théorème d'Espy, livr. 405, septembre, p. 855. — Formation de la grêle, livr. 406, octobre, p. 968. — Rectification d'une erreur de la *Connaissance des temps*, *ibid.*, p. 970. — Réponse à Renou, livr. 407, novembre, p. 1060.

Felizet. — Citation avec 500 francs. Prix de médecine et chirurgie (Montyon), livr. 397, janvier, p. 25.

Feltz (V.). — Recherches de septicémie, livr. 397, janvier, p. 12. — Sur le principe toxique du sang putréfié, livr. 400, avril, p. 366. — *Idem*, livr. 403, juillet, p. 646.

Feltz et **Ritter.** — Recherches sur les produits de la bile, livr. 397, janvier, p. 20. — Sur les effets produits par la ligature du canal cholédoque, etc., livr. 401, mai, p. 429. — Apparition des sels biliaires dans le sang et les urines à la suite de certaines formes d'empoisonnement, livr. 408, décembre, p. 1144.

Fereira et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 165.

Ferent. — Modification du procédé Rivot pour le dosage du cuivre, livr. 398, février, p. 182.

Field. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 146.

Figuier. — Son ouvrage des *Merveilles de l'industrie*, livr. 397, janvier, p. 23. — *L'année scientifique pour l'année 1874*, livr. 399, mars, p. 281.

Filhol (H.). — Nouvelles de son voyage à l'île Campbell, livr. 397, janvier, p. 23. — Sa collection d'histoire naturelle, livr. 401, mai, p. 429.

Fino. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 473.

Fischer (P.). — Sur les Actinies des côtes océaniques de France, livr. 397, janvier, p. 9. — Disposition générale du système nerveux, livr. 408, décembre, p. 1143.

Fischer (E.). — Action de l'acide sulfurique concentré sur le cœrulignone et l'hydrocœrulignone, livr. 401, mai, p. 399. — Sur la fluorescéine et la phtaléine-orcine, livr. 403, juillet, p. 600.

Fischer (Otto). — Sur le méthylanthracène et quelques-uns de ses dérivés, livr. 403, juillet, p. 600.

Fischer. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 168.

Fizeau. — Son rapport sur les paratonnerres, livr. 403, juillet, p. 646.

Flach. — Son exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 923.

Flammarion. — Orbite, période de révolution et masse de l'étoile double 70, *p. Ophiuchus*, livr. 397, janvier, p. 10. — Occultation de Vénus, éclipse de Soleil et de Lune, *ibid.*, p. 15. — Changement d'éclat des satellites de Jupiter, *ibid.*, p. 23. — Système stellaire de la 61e du Cygne, livr. 398, février, p. 178. — Etoiles doubles, livr. 401, mai, p. 427. — Sur les satellites de Jupiter, livr. 405, septembre, p. 857. — *Idem*, *ibid.*, p. 864.

Fleck (H.). — Recherches de l'arsenic dans l'air des appartements, livr. 405, septembre, p. 874.

Fleuriais. — Documents recueillis par la mission envoyée à Pékin pour observer le passage de Vénus, livr. 402, juin, p. 551. — Prix Lalande, livr. 403, juillet, p. 647. — Passage de Vénus, livr. 407, novembre, p. 1062.

Fleuriot de Langle. — Lettre à M. Duchemin sur la boussole circulaire, livr. 405, septembre, p. 878.

Fleury (G.). — Sur le phénomène thermique qui accompagne l'inversion, livr. 405, septembre, p. 859. — Sur l'inversion du sucre de canne par les acides et les sels, livr. 408, décembre, p. 1146.

Fliche (P.). — Sur les lignites quaternaires de Jarville, près Nancy, livr. 402, juin, p. 552.

Fol. — Sur le développement des ptéropodes, livr. 398, février, p. 181. — *Idem*, livr. 407, novembre, p. 1061.

Fontheim (Karl). — De l'action de l'acide salicylique employé comme médicament, livr. 405, septembre, p. 833.

Fonvielle (W.). — Note sur sa deuxième ascension aérostatique, livr. 402, juin, p. 549. — Précautions à prendre dans les ascensions en hauteur, livr. 403, juillet, p. 639. — Sur des nuages de glace observés, livr. 404, août, p. 749. — Une ascension de nuit, livr. 405, septembre, p. 864. — Sur une colonne verticale de vapeurs, livr. 407, novembre, p. 1060. — Nuages de forme rubannée, *ibid.*, p. 1065.

Fordos. — De l'essai des étamages contenant du plomb. Procédé d'essai rapide, livr. 401, mai, p. 432. — Action des liquides alimentaires ou médicamenteux sur les vases en étain et les étamages contenant du plomb, livr. 403, juillet, p. 634.

Forel (Aug.). — Prix Thorel. Anatomie et zoologie, livr. 403, juillet, p. 648.

Fouqué (F.). — Nodules à wollastonite, pyroxène, faissaite, etc., des laves de Santorin, livr. 401, mai, p. 427. — *Idem*, livr. 405, septembre, p. 861. — Le volcan de Santorin, livr. 408, décembre, p. 1144.

Fouret (G.). — Systèmes généraux des surfaces algébriques, livr. 389, février, p. 178. — Construction géométrique des moments fléchissants sur les appuis d'une poutre à plusieurs travées solidaires, livr. 400 et 401, avril et mai, p. 365 et 434.

Fournier (docteur). — Considérations sur le système nerveux, livr. 405, septembre, p. 856.

Fox. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 473.

France. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317, et livr. 402, juin, p. 493.

Francillon. — Rapport sur l'incendie qui a été causé par le frottement d'un tissu de laine dans un bain de benzine, livr. 397, janvier, p. 10.

François. — Sur les émanations hydrothermales des stations du Caucase, livr. 402, juin, p. 541.

Frebault (A.). — Réactions des acides sur l'essence de menthe poivrée. — Leur importance relativement à la formation de la chlorophylle, livr. 400, avril, p. 339.

Freire (D.). — Nouveau procédé pour le dosage de l'oxygène libre dans l'urine, livr. 405, septembre, p. 863.

Fremy. — Son discours au sujet de la mission de Nouméa, remplie par André et Angot, livr. 403, juillet, p. 640. — Son discours *ronflant* au sujet de la mort de Crocé-Spinelli et Sivel, livr. 402, juin, p. 539. — En recevant Janssen, livr. 404, août, p. 744. — Annonce ses recherches sur la betterave, livr. 408, décembre, p. 1141.

Fremy et **Déhérain.** — Sur les betteraves à sucre. Etude des engrais azotés, livr. 401, mai, p. 430.

Fresenius (R.). — Méthode d'analyse pour les minerais de nickel et cobalt, livr. 400, avril, p. 329.

Frémineau. — Nouvelles recherches sur l'organogénie du *lophospermum erubens*, livr. 397, janvier, p. 9.

Friedel. — Prix Lacaze (chimie), livr. 397, janvier, p. 24. — Sur une combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide

chlorhydrique, livr. 405, septembre, p. 858. — Sur les combinaisons moléculaires, *ibid.*, p. 864.

Friès (E.). — Différentes formules d'indigo pour l'impression, livr. 397, janvier, p. 77.

Furgensen, Krog et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 166.

Fürth. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 475.

G

Gærtner. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 473.

Gagnet. — Sur un incendie qui s'est produit dans une teinturerie et qui paraît dû au frottement d'un tissu de laine dans un bain de benzine, livr. 397, janvier, p. 9. — Rapport de Francillon, *ibid.*, p. 10.

Galache. — Sur la formation du guano, livr. 404, août, p. 748.

Galicée. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 322.

Galilée. — Discours lu au Collége romain en mai 1601 ; extrait par Govi, livr. 404, août, p. 746.

Galle. — Détermination de la parallaxe solaire par les observations de la planète *Flore*, livr. 402, juin, p. 548.

Gallois et **Hardy.** — Sur les effets toxiques de l'écorce de mancône, livr. 402, juin, p. 552.

Gantenberg, Lauterbach et **Goldhammer.** — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 324.

Garbe (V.). — Réclamation de priorité contre Trève, livr. 406, octobre, p. 968.

Gardrat et **Mabille.** — Analyse de quatre échantillons authentiques de bronzes du Japon, livr. 402, juin, p. 541.

Garnier. — Sur l'emploi de la glycérine dans le traitement de la glycosurie, livr. 402, juin, p. 552.

Garrigou (F.). — Etude chimique sur le petit-lait de Luchon, livr. 400, avril, p. 361.

Gartner fils. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 167.

Gastinet-Bey. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Gaudin. — Prix Trémont, livr. 397, janvier, p. 24.

Gaudry. — Découverte de batraciens dans le terrain primaire, livr. 399, mars, p. 284.

Gaugain. — Note sur le magnétisme, livr. 397, janvier, p. 13. — *Idem*, livr. 399, mars, p. 275. — Prix Gegner, livr. 397, janvier, p. 24, et livr. 403, juillet, p. 649. — Sur la théorie des procédés d'aimantation, livr. 401, mai, p. 429. — *Idem*, livr. 402, juin, p. 540 ; livr. 404, août, p. 748 ; livr. 405, septembre, p. 858 et p. 867 ; livr. 407, novembre, p. 1066.

Gaumet. — Sur le miroir-équerre, livr. 404, p. 749.

Gautier (A.). — Production d'une substance analogue à l'albumine commune au moyen de la fibrine, livr. 401, mai, p. 410. — Sur la production de la fibrine du sang, livr. 403, juillet, p. 643. — Sur la séparation complète de l'arsenic des matières animales et sur son dosage dans les divers tissus. Conduite de l'appareil de Marsh, livr. 405, septembre, p. 864 et 865. — Mémoire complet, livr. 407, novembre, p. 1052.

Gayat (J.). — Etudes comparatives sur l'homme et les animaux au point de vue des signes ophthalmoscopiques de la mort, livr. 400, avril, p. 363.

Gayon (V.). — Réponse à Béchamp, livr. 401, mai, p. 427. — *Idem*, livr. 402, juin, p. 547.

Gazan. — Sur l'identité du mode de formation de la Terre et du Soleil, livr. 405, septembre, p. 867. — Sur la constitution du Soleil, livr. 404, août, p. 748.

Geigy. — Son exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 967.

Gélis. — Sur les sulfocarbonates de bisulfure. Nouvelle série de sels, livr. 405, septembre, p. 865.

Genocchi. — Lettre relative à une Note de Darboux. Observation de Puiseux, livr. 399, mars, p. 276 et 278.

Genocemi (A.). — Sur la rectification des ovales de Descartes, livr. 398, février, p. 178.

Gerard. — Le froid de 10 à 12 degrés ne tue pas le Phylloxera, livr. 399, mars, p. 284.

Gerardin. — Arts insalubres. Récompense de 1,500 fr., livr, 397, janvier, p. 86. — Altération de la Seine aux abords de Paris depuis novembre 1874 jusqu'en mai 1875, livr. 403, juillet, p. 641.

Gerbe. — Prix Serres. Médecine et chirurgie, livr. 397, janvier, p. 24.

Gernez. — Sur les solutions d'alun de chrome, livr. 397, janvier, p. 15. — Liqueurs sursaturées, livr. 398, février, p. 172.

Gervais. (Paul et Henri). — Sur une particularité anatomique remarquable du rhinocéros, livr. 407, novembre, p. 1059.

Gessert frères. — Leur exposition à Vienne, livr. 408, décembre, p. 1114.

Giard (A.). — Sur l'embryogénie du *Lamellaria purpicua*, livr. 401, mai, p. 429.

Gimbert. — Citation. Prix de médecine et chirurgie, livr. 397, janvier, p. 24.

Girard (Aimé). — Etude micrographique de la fabrication du papier, livr. 401, mai, p. 425. — Prix Jecker, chimie, livr. 397, janvier, p. 24. — Fabrication de la bière (Extrait du *Rapport officiel de Vienne*), livr. 404, août, p. 721.

Girard (A.) et H. **Morin.** — Etude des pyrites employées en France à la fabrication de l'acide sulfurique, livr. 405, septembre, p. 860.

Girard. (Charles). — Sur quelques propriétés du nitrate de méthyle, livr. 398, février, p. 181.

Girard (Maurice). — Nécessité d'entourer le pied des ceps de vignes d'un bourrelet de poudres coaltarées, livr. 407, novembre, p. 1068.

Girardin. — Son livre sur les fumiers, livr. 407, novembre, p. 1066.

Giraud. — Etude comparative des gommes et des mucilages, livr. 400, avril, p. 361.

Giraud-Teulon. — Sur un nouvel instrument et une nouvelle méthode de télémétrie, livr. 403, juillet, p. 644.

Glaisher (J.-W.-L.). — Sur la partition des nombres, livr. 399, mars, p. 273.

Glenard. — Production de la fibrine du sang. Réclamation de priorité contre Gautier, livr. 404, août, p. 746. — Des causes de la coagulation spontanée du sang à son issue de l'organisme, livr. 404, août, p. 749. — Recherches sur l'émétine, *ibid.*, p. 749.

Goch. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Godefroy. — Nouvelle propriété de la glycérine, livr. 399, mars, p. 223.

Gœdel et **Comp.** — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 475.

Gœssens et **Vœtz.** — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 322.

Goldschmit. — Manière de reconnaître les matières colorantes du goudron de houille, livr. 399, mars, p. 274.

Gorup-Besanez. — *Traité d'analyse zoochimique, quantitative et qualitative*, livr. 400, avril, p. 382.

Gosselin (docteur). — Rapport sur un Mémoire de A. Guérin : *Sur le rôle pathogénique des ferments dans les maladies chirurgicales*, etc., livr. 398, février, p. 173. — Sur la trépanation et l'évidement des os longs dans les cas d'ostéite à forme névralgique, livr. 408, décembre, p. 1138.

Goudenove. — La vigne, l'oïdium et le Phylloxera, livr. 400, avril, p. 377.

Goutret (de Thiers). — Son procédé de destruction du Phylloxera, livr. 406, octobre, p. 974.

Goulier. — Lunette anallatique, livr. 399, mars, p. 274.

Govi. — Opuscule inédit relatif à Galilée, livr. 404, août, p. 746. — Ses deux brochures, livr. 407, novembre, p. 1062.

Grad (Ch.). — De l'influence de l'ablation sur la débâcle des glaces des mers polaires, livr. 400, avril, p. 364.

Grad et **Hagenmuller.** — Température de la mer Méditerranée le long des côtes de l'Algérie, livr. 405, septembre, p. 866.

Græff. — Prix Dalmont, mécanique, livr. 397, janvier, p. 24.

Graham (docteur J.). — Leçons sur la fabrication de la bière au point de vue chimique, livr. 401 et 403, mai et juillet, p. 462 et 613.

Graham et **Talheim.** — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Gramme (Z.-T.). — Nouveaux perfectionnements aux machines magnéto-électriques, livr. 397, janvier, p. 7.

Gramp (Frédéric). — Analyse quantitative du cinabre, livr. 401, mai, p. 439.

Gray et **Lymann.** — Procédé pour séparer et déceler la strychnine dans les recherches de chimie légale, livr. 405, septembre, p. 874.

Grimaud (de Caux). — Sur quelques faits relatifs au Phylloxera, à la submersion des vignes et des blés, livr. 397, janvier, p. 8.

Grimaux. — Acide pyruvique, uréides, etc., livr. 399, mars, p. 240. Analyse dudit Mémoire, par Alfred Naquet, — *Idem*, livr. 401, mai, p. 424 ; livr. 405, septembre, p. 867. — Analyse, par A. Naquet, de son *Traité de chimie*, livr. 408, décembre, p. 1118.

Gripon (E.). — Propriétés physiques des lames de collodion, livr. 401, mai p. 435.

Græbe (C.). — Sur la différence entre les points d'ébullition des combinaisons du diphényle et du diphénylène, livr. 399, mars, p. 225.

Grodzki et G. **Kræmer.** — Sur l'alcool méthylique, livr. 397, janvier, p. 86.

Grœger. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 167.

Gros (J.-G.). — Son exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 927.

Gruey. — Observations de la lumière zodiacale à Toulouse, livr. 397, janvier, p. 10, et livr. 401, mai, p. 425. — Eléments provisoires de la comète VI, 1874, Borelly, livr. 399, mars, p. 276. — Etoiles filantes, livr. 398, p. 172. — Observations des Perséides, livr. 408, décembre, p. 1139.

Gruner. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 167.

Guerard (A.). — Citation pour prix de médecine et de chirurgie, livr. 397, janvier, p. 24.

Guérin (Ch.). — Nouvelle pile analogue à celle de Bunsen, livr. 399, mars, p. 280.

Guerout. — Influence de la température sur le coefficient d'écoulement capillaire des liquides, livr. 397, janvier, p. 9.

Gueyraud. — Emploi de l'ammoniaque pour la destruction du Phylloxera, livr. 404, août, p. 745.

Guinon fils et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 925 et 927.

Guinon jeune et **Picard.** — Leur exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 927.

Guiot (A.). — Exposition d'un système d'endiguement général sur une base nouvelle, livr. 405, septembre, p. 857.

Gustavson (E.). — Sur l'iodure d'éthylène, livr. 401 mai, p. 413.

Guthrie (Fr.). — Sur les solutions salines et l'eau adhérente, livr. 408, décembre, p. 1143.

Güttler. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 475.

Gylden (Hugo). — Sur une méthode du calcul des perturbations absolues des comètes, livr. 401, mai, p. 434 et 435.

H

Halphen. — Propriétés relatives à la courbure développée d'une surface quelconque, livr. 398, février, p. 176. — Sur un point de la théorie des surfaces, livr. 399, mars, p. 273. — Sur certaines perspectives gauches des courbes planes algébriques, livr. 401, mai, p. 427.

Hardy et **Montmoja.** — Citation pour prix de médecine et chirurgie, livr. 397, janvier, p. 24.

Harting (d'Utrecht). — Prix de 2,000 fr., médecine et chirurgie, livr. 397, janvier, p. 24.

Hartl et fils. — Leur exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 168.

Hartley (W.-N.). — Méthode pour fixer le titre des acides normaux, livr. 400, avril, p. 323.

Hasenbach (W.). — Sur les parties d'acide azotique dans la fabrication de l'acide sulfurique, livr. 397, janvier, p. 68.

Hauser (H.) et **Comp.** — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 320.

Hayem et **Nachet.** — Sur un nouveau procédé pour compter les globules du sang, livr. 402, juin, p. 546.

Heckel. — Des phénomènes de localisation minérale et organique chez les animaux, livr. 398, février, p. 181. — De l'action de quelques composés sur la germination des graines, livr. 402, juin, p. 549. — De l'influence des solanées vireuses en général et de la belladone en particulier, livr. 404, août, p. 746. — De la partie active des semences de courge, livr. 405, septembre, p. 868. — Note sur l'huile de Bankoul et réfutation de celle de Corenwinder, livr. 406, octobre, p. 967.

Hefen et **Mitschinson.** — Leur exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 475.

Heinz et **Aibeck.** — Leur exposition à Vienne, livr. 198, février, p. 166.

Henry (L.). — Sur le produit d'addition du propylène à l'acide hypochloreux, livr. 397, janvier, p. 9 et 10. — *Idem*, livr. 400, avril, p. 350.

Henry (Paul et Prosper). — Prix Lalande (Astronomie), livr. 397, janvier, p. 24. — Découverte de la planète (141), livr. 398, février, p. 178. — *Idem* de la planète (148), livr. 405, septembre, p. 865. — Nouvelle planète (149), livr. 408, décembre, p. 1143.

Heraud. — Son rapport sur l'observation du passage de Vénus, livr. 399, mars, p. 272. — Prix Lalande, livr. 403, juillet, p. 647.

Hergott. — Mention du prix de médecine et de chirurgie, livr. 403, juillet, p. 648.

Herman. — Sur la nature des affections syphilitiques, livr. 398, février, p. 173.

Hermann et **Gabriel.** — Leur exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 475.

Herpin. — Applications du procédé de dosage des métaux par l'électrolyse à l'analyse des alliages de cuivre et de nickel, livr. 397, janvier, p. 41.

Hersen. — Procédé de conservation des viandes, livr. 408, décembre, p. 1143.

Herz. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 168.

Heumann (Karl). — Sur quelques combinaisons du sulfure de mercure, livr. 397, janvier, p. 84. — Action du chlorure de cuivre sur le sulfure de mercure, *ibid.*, p. 85. — Sur la théorie des flammes éclairantes, livr. 408, décembre, p. 1103.

Hildebrand-Hildebrandssen. — Des courants supérieurs de l'atmosphère, livr. 401, mai, p. 429.

Himmelbauer. — Son exposition à Vienne, liv. 398, février, p. 168.

Hinrichs (G.). — Structure atomique des molécules de benzine et de térébène, livr. 398, février, p. 172. — Sur la détermination des points d'ébullition des dérivés chlorés du toluène, livr. 401, mai, p. 429.

Hinrichs. — Chute de météorites dans l'état d'Iowa, livr. 402, juin, p. 549.

Hirn. — Note relative au Mémoire de Kretz, livr. 404, août, p. 749.

Hirsch. — Ouverture d'un paquet cacheté, livr. 401, mai, p. 436.

Hirschberg. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 166.

Hochstetter et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 324; livr. 401, mai, p. 473.

Hœfer. — Un passage de son *Histoire de la chimie* sur Van Helmont, livr. 406, octobre, p. 965.

Hoenling. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 472.

Hofmaier. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 473.

Hoffmann (J.). — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 168.

Hofmann (W.). — Sur la nature et la composition d'une nouvelle substance colorante appelée *éosine*, livr. 400, avril, p. 291. — Sur la mésidine, *ibid.*, p. 293. — Faits pour servir à l'histoire du goudron de hêtre, livr. 401, mai, p. 397. — Sur le cœrulignone, *ibid.*, p. 399.

Hollande. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Houzeau (de Reims). — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Hubert. — Manière d'essayer le carmin d'indigo, livr. 397, janvier, p. 80.

Huet. — Sur des courbes de roulis obtenues par la photographie, livr. 399, mars, p. 279.

Hugo (L.). — Critique le nom de *gallium*, livr. 407, novembre, p. 1062.

Hugo-Glyden. — Sur le développement de la fonction perturbatrice, livr. 402, juin, p. 546.

Huguenel. — Son exposition à Vienne, livr. 402, juin, p. 493, et livr. 406, octobre, p. 927.

Huillard aîné et **Marquet.** — Leur exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 923.

Hurbner. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 326.

Hureau de Villeneuve. — Prix de 1,000 fr. avec Crocé-Spinelli, livr. 403, juillet, p. 647. — De la formation des nuages, livr. 407, novembre, p. 1064.

Husson. — Réactions de l'hémoglobine, livr. 406, octobre, p. 971.

Huzard. — Son don de manuscrits, livr. 397, janvier, p. 10.

I

Institut technique de Modica. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 324.

Isambert. — Précipitation de l'argent par le protoxyde d'uranium, livr. 402, juin, p. 547.

Italie. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318; livr. 406, octobre, p. 927.

J

Jacobsen (docteur). — Encre au noir d'aniline, livr. 400, avril, p. 338.

Jacobsen (Oscar). — Modification cristallisée de l'aldéhyde bichlorée, livr. 402, juin, p. 508.

Jacqmin. — Candidat pour être académicien libre, livr. 397, janvier, p. 22.

Jacquemin. — Recherches toxicologiques du cyanure de potassium en présence des cyanures doubles non toxiques, livr. 397, janvier, p. 23, et livr. 400, avril, p. 372. — Influence de l'azote dans la fibre textile sur la fixation directe des couleurs de l'aniline, livr. 397, janvier, p. 93.

Jæger. — Son exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 926.

Jakovenko. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 322.

Jamin (J.). — Sur l'effet produit par l'application des armatures à des aimants tout formés, livr. 399, mars, p. 271. — Sur l'aimantation des aciers garnis d'armatures, *ibid.*, p. 278. — Sur la profondeur et la superposition des couches aimantées dans l'acier, *ibid.*, p. 282. — Sur un cas singulier d'aimantation, livr. 401, mai, p. 434. — Sur la distribution du magnétisme dans une lame mince de grande longueur, livr. 404, août, p. 745 et 747. — *Idem*, livr. 405, septembre, p. 858. — Sur les aimants produits par des poudres comprimées, *ibid.*, p. 861.

Jannasch et **Dieckmann.** — Sur l'éthyltoluène, livr. 399, mars, p. 226.

Janssen. — Télégramme donnant de ses nouvelles, livr. 397, janvier, p. 20. — Sa lettre, livr. 399, mars, p. 278. — L'éclipse de soleil, livr. 402, juin, p. 539. — Sa lettre de Singapore, livr. 404, août, p. 745. — Retour à Paris, *ibid.*, p. 744. — Ses documents sur son expédition au Japon, livr. 405, septembre, p. 864.

Janssen, Marcotte et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 474.

Japon. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Jaubert. — Ancien académicien libre démissionnaire. Sa mort, livr. 397, janvier, p. 15.

Jean (Ferdinand). — Préparation servant à falsifier les guanos, livr. 405, septembre, p. 859. — Préparation du tungstène. Composition et analyse du wolfram, livr. 404, août, p. 749, et, pour le Mémoire complet, livr. 407, novembre, p. 1055. — Méthode de dosage par liqueurs titrées, livr. 402, juin, p. 536.

Jeannel. — Note relative à l'influence des racines de végétaux vivants sur la putréfaction, livr. 401, mai, p. 433.

Jeffrey et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 165.

Jehn (Carl) et **Hinze.** — Production de l'oxyde d'aluminium, livr. 397, janvier, p. 88.

Joannon (A.). — Sur un nouveau procédé de dessalement appliqué aux terrains salés du midi de la France, livr. 401, mai, p. 435.

Jobert. — Sur les organes tactiles de l'homme, livr. 399, mars, p. 274.

Jœnkœping. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 474.

Jolsen. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 474.

Joly (N.). — Son élection comme correspondant, livr. 401, mai, p. 432. — Le genre *Iléadelphe*, livr. 405, septembre, p. 864.

Joly (A.). — Recherches sur les niobates et les tantalates, livr. 475, septembre, p. 865.

Jongh et **Schyten.** — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Jonkoff. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Jordan. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Jordan (Camille). — Sur la stabilité de l'équilibre d'un corps pesant, etc., livr. 397, janvier, p. 9 et 20. — Sur les covariants, livr. 401, mai, p. 435; livr. 402, juin, p. 549. — *Idem*, livr. 407, novembre, p. 1060.

Jourdy. — Forme des bains du littoral algérien, livr. 403, juillet, p. 646.

Jousset. — Sur l'aortite chronique, livr. 403, juillet, p. 642.

K

Kahl. — Son exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 927.

Kaiser et **Goier.** — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Kalle et **Comp.** — Leur réclamation au sujet de la fabrication du vert d'aniline, livr. 397, janvier, p. 95.

Kamstrup. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Kastner (F.). — Application du gaz d'éclairage au pyrophone, livr. 397, janvier, p. 14.

Kaulek. — Son exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 927.

Kertanguy. — Prix de statistique, livr. 403, juillet, p. 647.

Kessler et **Faure.** — Nouvel appareil pour la concentration de l'acide sulfurique, livr. 404, août, p. 746.

Kialicha. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Kingzett (Charles T.). — Sur l'hypochlorite calcique du chlorure de chaux. — Sa nature véritable, livr. 406, octobre, p. 964. — Sur la formation de l'ozone dans l'oxydation des huiles essentielles, livr. 407, novembre, p. 1020.

Kjellman (F.). — Végétation hivernale des algues, à Mosselbay, livr. 400, avril, p. 361.

Knop (W.). — Sur l'action antiseptique de l'acide salicylique au point de vue de son influence sur la vie et le développement des plantes, livr. 403, juillet, p. 665.

Kœrner (W.) et **Corbetta** (P.). — Sur deux nouveaux dérivés de l'acide phlorétique, livr. 403, juillet, p. 650.

Kœmmerer (Hermann). — Manière de découvrir la présence de l'acide nitreux et de l'acide nitrique dans l'eau, livr. 402, juin, p. 522.

Kœrner et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 474.

Kolbe (H.). — Sur les propriétés de l'acide salicylique, livr. 399, mars, p. 233. — Nouvelles communications, livr. 405, septembre, p. 830. — Réfutation des préjugés de certains demi-chimistes à l'endroit de l'acide salicylique, livr. 407, novembre, p. 995. — Des effets antiseptiques de l'acide salicylique et de l'acide benzoïque introduits dans le guillage de bière et dans l'urine, par MM. H. Kolbe et E. Von Meyer, *ibid.*, p. 1003. — Sur la nature chimique de l'acide salylique, par Kolbe, livr. 407, novembre, p. 1017.

Kollmann et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 475.

Koosen. — Théorie actuelle des moulins à vent, livr. 407, novembre, p. 1062.

Kopp (Émile). — Les produits chimiques à l'exposition de Vienne (suite), livr. 398, février, p. 158; livr. 400, avril, p. 317; livr. 402, p. 483; livr. 406, octobre, p. 918; livr. 408, décembre, p. 1108.

Kordon. — Sur un procédé destiné à la *composition* en caractères d'imprimerie et à la *distribution* des caractères, livr. 399, mars, p. 278.

Korotneff. — Anatomie et histologie de la lucenaire, livr. 408, décembre, p. 1146.

Kosen. — Théorie des moulins à vent, livr. 406, octobre, p. 968.

Kosmann (C.). — Étude sur les ferments contenus dans les plantes, livr. 406, octobre, p. 968.

Kruysmolder. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Kuentzelmann. — Son exposition à Vienne, livr. 397, janvier, p. 25.

Kunckel (J.). — Les lépidoptères à trompe perforante, destructeurs des oranges, livr. 406, octobre, p. 968.

Kurzweil. — Son exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 923.

Kuss (H.). — Prix Laplace, livr. 397, janvier, p. 25.

L

Laage. — Sa protestation contre le Rapport Mouillefert, livr. 406, octobre, 973.

La Bastie. — Médaille d'or donnée par la Société d'encouragement pour son invention du verre trempé, livr. 403, juillet, p. 668. — Expériences à la Société d'encouragement faites précédemment, livr. 400, avril, p. 369. — Son brevet descriptif, livr. 404, août, p. 766.

Lacaze-Duthiers. — Laboratoire de zoologie expérimentale, à Roscooff, livr. 397, janvier, p. 17. — Ses *Archives de zoologie expérimentale*, *ibid.*, p. 15. — Sur l'origine des vaisseaux de la tunique chez les ascides simples, livr. 401, mai, p. 426.

Lagrange (P.). — Note relative à l'action de l'hydrate de baryte sur certains composés minéraux et organiques contenus dans les produits de la betterave, livr. 399, mars, p. 280. — Action du sulfate d'ammoniaque dans la culture de la betterave, livr. 401, mai, p. 426 — Sur une modification des liqueurs de Fehling et de Barreswil employées au dosage du glucose, livr. 402, juin, p. 538.

Laguerre. — Sur quelques propriétés des courbes algébriques, livr. 405, juin, p. 552. — Sur un théorème de géométrie, livr. 401, mai, p. 429.

Lairitz. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 167.

Lamey. — Observation météorologique, livr. 404, août, p. 746.

Landolph. — Sur quelques dérivés nouveaux de l'anithol, livr. 404, août, p. 749.

Landolt. — Méthode pour déterminer les poids moléculaires, livr. 405, septembre, p. 868.

Landolt et **Comp.** — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, 476.

Landrin (Ed.). — Nouveau procédé de fabrication des stucs ou plâtres dits *alunés*, livr. 398, février, p. 182.

Landrin. — Sur des grêlons recueillis à Criel-sur-Mer, livr. 407, novembre, p. 1068.

Langley. — Sur la température relative de diverses régions du soleil, livr. 401, mai, p. 429. — Étude des radiations superficielles du soleil, livr. 406, octobre, p. 970. — Température du soleil, livr. 401, mai, p. 434.

Lanza frères. — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

La Rive. — Son éloge, par M. Dumas, livr. 397, janvier, p. 25.

Larrey. — Le catalogue de la Bibliothèque du service de santé militaire à Washington, livr. 397, janvier, p. 23.

Laurence-Smith. — Rapport sur la chute de deux pierres météoriques dans les États-Unis, livr. 403, juillet, p. 647 et 749.

Laurencin. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Laurent. — Instrument construit sur les indications de Jannetaz, livr. 401, mai, p. 429.

Lauritz et **Hœl.** — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Lauth (Charles). — Sur quelques matières colorantes dérivées de l'aniline, livr. 405, septembre, p. 851.

Lebesgue. — Correspondant de l'Académie. — Sa mort, livr. 403, juillet, p. 646.

Lebon (Gustave). — Citation pour le prix de médecine et de chirurgie, livr. 397, janvier, p. 24. — Transformation du sang en poudre soluble, livr. 407, novembre, p. 1061.

Le Coq de Boisbaudran. — Sur l'équilibre moléculaire des solutions d'alun de chrome, livr. 397, janvier, p. 23; livr. 399, mars, p. 277 et 280; livr. 401, mai, p. 429 et 435; livr. 402, juin, p. 540. — Sur la théorie de la dissolution et de la cristallisation, livr. 403, juillet, p. 647. — Le bolide du 10 février, livr., 400, avril, p. 368. — Caractères chimiques et spectroscopique d'un nouveau métal, le *gallium*, découvert dans une blende de la mine de Pierrefitte, vallée d'Argèles (Pyrénées), livr. 407, novembre, p. 1059.

Le Dieu — Du cycle fictif, livr. 402, juin, p. 542. — Sur la loi de la détente pratique dans les machines à vapeurs, livr. 402, juin, p. 551. — Condition du maximum de rendement calorifique des machines à feu, livr. 403, juillet, p. 639. — Importance de baser la nouvelle théorie de la chaleur sur l'hypothèse de l'état vibratoire des corps, livr. 405, septembre, p. 857. — Rendement des injecteurs à vapeur, livr. 408, décembre, p. 1142 et 1143.

Lefèvre. — Citation. Prix de médecine et de chirurgie, livr. 397, janvier, p. 25.

Lefranc. — Prix Barbier (botanique). Encouragement de 1,000 francs, livr. 397, janvier, p. 24.

Lefort (Jules). — Prix de 2,000 francs, médecine et chirurgie, livr. 397, janvier, p. 21.

Lefort (ingénieur). — Sur les calculs établis pour apprécier la stabilité des ponts à tabliers métalliques, livr. 405, septembre, p. 861.

Legrand du Saulle. — Encouragement de 1,200 francs, pour prix de médecine et de chirurgie, livr. 397, janvier, p. 24.

Lemoine. — Équilibre chimique entre les gaz iode et hydrogène, livr. 401, mai, p. 432.

Lemonnier. — Sur l'élimination. Calcul des fonctions de Sturm par les déterminants, livr. 399, mars, p. 273.

Leplat. — Son exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 927.

Lepetit et **Dolfus.** — Leur exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 927.

Lepeschkine. — Son exposition à Vienne, livr. 402, juin, p. 493.

Lerolle. — Classification des gymnospermes, livr. 399, mars, p. 280.

Leroux (F.). — Sur les fonctions binauriculaires, livr. 402, juin, p. 546.

Lescœur (H.). — Sur le déplacement réciproque des acides gras volatils, livr. 400, avril, p. 367.

Lespiault. — Observations de deux couronnes lunaires, livr. 397, p. 23.

Lesseps. — Femelle de requin pêchée dans le canal de Suez et contenant 12 requins tout vivants, livr. 397, janvier, p. 22. — Sur un projet de communication entre la France et l'Angleterre, au moyen d'un tunnel sous-marin, livr. 398, février, p. 177. — A propos de la lettre de M. G. de Heredia, livr. 401, mai, p. 429. — Méthodes à employer pour le maintien des ports, livr. 402, juin, p. 545 — Ouvrage sur le canal de Suez, livr. 403, juillet, p. 643. — A propos de l'Exposition de géographie, livr. 404, août, p. 749. — Dragage de la rade de Port-Saïd, etc., livr. 407, novembre, p. 1064.

Letiévaut. — Prix de 1,000 francs. Médecine et chirurgie, livr. 403, juillet, p. 648.

Leuchs (Georges). — Procédé pour reconnaître la présence de l'eau dans les huiles éthérées, livr. 405, septembre, p. 871.

Leveau. — Comète périodique de d'Arrest, livr. 405, septembre, p. 857. — Éphéméride de la planète (103) Héva, livr. 405, septembre, p. 865.

Le Verrier. — Observations méridiennes des petites planètes, livr. 397, janvier, p. 7. — Théorie nouvelle de la planète *Neptune*, livr. 397, janvier, p. 17. — Son atlas elliptique de l'observatoire de Paris, livr. 399, mars, p. 274. — Son avis sur l'examen à faire des observations qui seront communiquées sur le passage de Vénus, *ibid.*, p. 274. — Nouvelle organisation du service météorologique des ports, livr. 400, avril, p. 365. — Observations méridiennes des petites planètes, livr. 403, juillet, p. 638. — Observations de la lune, *ibid.*, p. 639. — État des travaux en voie d'exécution à l'Observatoire, livr. 404, août, p. 748-749. — Éléments de l'orbite de la planète (146) *Lucine*, *ibid.*, p. 748-749. — Réclamation contre M. Deville, *ibid.*, p. 749. — Observations méridiennes des petites planètes, livr. 405, septembre, p. 866. — Sur la salle des séances qui est très-malsaine, *ibid.*, p. 867. — La théorie de Saturne, livr. 406, octobre, p. 965 et 968. — Résumé des observations du soleil et des planètes, Mercure, Vénus, Mars, Jupiter et Uranus, livr. 407, novembre, p. 1059; *ibid.*, p. 1060.

Lévy (Maurice). — Sur la théorie des poutres droites continues, livr. 401, mai, p. 429.

Lévy (Michel). — Divers modes de structure des roches éruptives, livr. 408, décembre, p. 1146.

Leye. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 328.

Leymerie. — Observation sur une Note de M. Trutal, livr. 403, juillet, p. 638. — Sur l'étage devonien dans les Pyrénées, livr. 404, août, p. 747.

Liais. — Note sur la parallaxe du soleil obtenue par l'opposition de Mars, livr. 403, juillet, p. 645.

Libermann et **Froschke.** — Action de l'ammoniaque sur l'alizarine, livr. 403, juillet, p. 597.

Lichtenstein. — Observations faites sur les divers phylloxeras, 402, juin, 552. — Sur l'insecte de l'*abies balsamea*, livr. 407, novembre, p. 1062.

Liebig. — Sa carrière scientifique. Études rétrospectives, par MM. Kolbe, Stchmann et Neubauer, livr. 398, février, p. 195.

Linde. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Linnemann. — Étude du propionate de plomb, livr. 400, avril, p. 336.

Liouville. — Citation. Prix de médecine et de chirurgie, livr. 397, janvier, p. 24.

Lippemann (G.). — Sur une propriété d'une surface d'eau électrisee, livr. 405, septembre, p. 865.

Lisle. — Citation. Prix de médecine et de chirurgie, livr. 397, janvier, p. 24.

Lissajous. — Sa réclamation contre M. Cornu, en faveur de *feu* Foucault, livr. 397, janvier, p. 22. — Prix Lacaze (physique), livr. 397, janvier, p. 24.

Litiaguine. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Lobmayer. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 168.

Lock (J.). — Sur la mire élevée en 1736 à Montmartre, livr. 397, janvier, p. 23.

Lockyer. — Sur la prochaine éclipse de soleil. Invitation à nos astronomes, livr. 399, mars, p. 272.

Lockwood (P.-E.). — Bière concentrée, livr. 405, septembre, p. 850.

L'Olivier (V.). — Industrie du nitrate de soude dans l'Amérique du Sud, livr. 408, décembre, p. 1142.

Lona. — Mention pour prix de stastistique, livr. 403, juillet, p. 647.

Longuinine. — Quantité de chaleur dégagée dans la formation des sels de potasse de quelques acides de la série grasse, livr. 400, avril, p. 368. — *Idem*, des chlorures, livr. 401, mai, p. 427. — *Idem*, des bromures, *ibid.*, p. 437.

Lorin. — Nouveau mode de préparation de l'acide formique, livr. 403, juillet, p. 642, et livr. 414, août, p. 718. Sur les alcools polyatomiques et application à un nouveau mode d'obtention de l'acide formique cristallisable, livr. 405, septembre, p. 865, et livr. 408, décembre, p. 1109.

Lowe. — Psychromètre évitant tout calcul, livr. 400, avril, p. 368.

Luca (De). — Sur l'absorption de l'ammoniaque de l'air par la terre volcanique de la solfatare de Pouzzoles, livr. 401, mai, p. 427. — Nouvelle source thermo-minérale, à Pouzzoles, livr. 397, janvier, p. 23.

Lucas (Édouard). — De la trisection de l'angle, livr. 406, octobre, p. 966.

Lucas (Félix). — Prix de statistique, livr. 397, janvier, p. 24.

Lukasiewitz. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 324.

Lunier (L.). — Son exposition à Vienne, livr. 397, janvier, p. 24.

Lunier. — Mention pour le prix de médecine et de chirurgie, livr. 403, juillet, p. 648.

Luynes (De). — Sur l'acide borique fondu et sur sa trempe, livr. 404, avril, p. 749.

Luynes (De) et **Girard** (A.). — Sur le pouvoir rotatoire du sucre cristallisable et sur la prise d'essai des sucres, livr. 403, juillet, p. 643.

Luynes (De) et **Feil** (Ch.). — Recherches sur le verre trempé, livr. 405, septembre, p. 867.

Luys. — Prix de 2,000 francs. Médecine et chirurgie, livr. 397, janvier, p. 24.

M

Macagno (D^r^). — Analyse des vins, livr. 403, juillet, p. 623.

Macario. — Emploi avantageux de l'électricité dans l'Iléus, l'hydrocèle et la paralysie de la vessie, livr. 400, avril, p. 366.

Mack. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 167.

Magitot. — Pathogénie et prophylaxie de la nécrose phosphorée, livr. 408, décembre, p. 1142.

Magnac. — Question des atterrissages, livr. 408, décembre, p. 1142.

Malher et **Eschinbacher.** — Leur exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 475.

Maier frères. — Leur exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 167.

Malassez. — Prix de 2,400 francs. Médecine et chirurgie, livr. 403, juillet, p. 648.

Malassez et **Picard.** — Recherches sur les modifications qu'éprouve le sang dans son passage à travers la rate, livr. 397, janvier, p. 19 et 23.

Maly. — Acide du suc gastrique, livr. 401, mai, p. 478, et pour le Mémoire complet, livr. 405, septembre, p. 784, — Dosage de l'acide urique, *ibid.*, p. 871.

Mandl. — Encouragement de 1,200 francs. Prix de médecine et de chirurgie, livr. 397, janvier, p. 24.

Mannheim (A.). — Prix Poncelet, mécanique, livr. 397, janvier, p. 23. — Ses divers travaux, *ibid.* p. 15 ; livr. 400, avril, p. 365 ; livr. 401, mai, p. 425-429, octobre, p. 966.

Manoel Godimho de Heredia. — Une lettre originale de lui, livr. 401, mai, p. 429.

Mansion (P.). — Intégration d'équation, livr. 408, décembre, p. 1144.

MANUFACTURE ROYALE DE BOUGIES DE CIRE. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Maquenne. — Pouvoir émissif des feuilles, livr. 403, juillet, p. 643.

Marès. — Son rapport sur les travaux de la commission du Phylloxera, livr. 402, juin, p. 542.

Marey. — Prix Lacaze, de 10,000 francs (physiologie), livr. 397, janvier, p. 25. — Sur les pulsations du cœur, livr. 398, février, p. 181.

Marie (Maxime). — Classification des intégrales cubatrices des volumes terminés par des surfaces algébriques, livr. 401, mai, p. 429. — Relation entre les périodes cycliques, *ibid.*, p. 435.

Marié-Davy. — Carte magnétique de la France, livr. 408, décembre, p. 1139.

Marignac. — Recherches sur la diffusion simultanée de certains sels, livr. 401, mai, p. 421.

Marion. — Anatomie d'un type remarquable du groupe des némertiens, livr. 401, mai, p. 435.

Markovnikoff (V.). — Lois qui régissent les réactions de l'addition directe, livr. 408, décembre, p. 1138, 1142, 1143.

Martha-Becker. — Moyens de prévoir les tempêtes plus promptement, livr. 406, octobre, p. 969.

Martin Saint-Ange. — Recherches anatomiques, livr. 403, juillet, p. 639.

Martin de Brettes. — Bolide du 10 février, livr. 401, mai, p. 428.

Martins (Ch.). — Sur un mode particulier d'excrétion de la gomme arabique produite par l'*acacia verek* du Sénégal, livr. 401, mai, p. 424. — La pluie à Montpellier, de 1852 à 1874, livr. 404, août, p. 748.

Mascart (E.). — Prix de mathématiques, livr. 397, janvier, p. 23.

Masoti. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 168.

Masson. — Sur la submersion du Phylloxera, livr. 397, janvier, p. 9.

Mathieu (E.). — Sa candidature dans la section de géométrie, livr. 398, février, p. 171. — Formules de perturbation, livr. 401, mai, p. 425. — *Idem*, livr. 402, juin, p. 552. — Mouvement de rotation de la terre, livr. 404, août, p. 741.

Mathieu (Charles) et **Laugier** (Paul). — Leur lettre annonçant la mort de M. Mathieu, livr. 400, avril, p. 368.

Mathieu-Plessy. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 472.

Mathieu et **Urbain.** — Réponse aux objections de M. A. Gautier, livr. 406, octobre, p. 967. — Sur une Note de M. Glenard, livr. 407, novembre, p. 1063.

Matthaès. — Son exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 927.

Maumené. — Appareil pour mesurer les gaz dans les analyses industrielles, livr. 397, janvier, p. 22. — Analyse de quatre échantillons authentiques de bronzes du Japon, livr. 402, juin, p. 540. — Acide dextrogyre du vin, *ibid.*, p. 541. — Sur la nouvelle source de magnétisme signalée par M. Tommasi, livr. 402, juin, p. 548. — Sur le sucre interverti, *ibid.* — Proposition pour l'essai des sucres, livr. 400, juillet, p. 647. — Réclamation de priorité contre Ditte et contre Bert, livr. 404, août, p. 749. — Action de l'ozone et des sels acides sur les jus sucrés, *ibid.*, p. 750. — Gaz hydromètre pour déterminer la richesse des vinaigres, livr. 405, septembre, p. 867. — Quantités de chaleur différentes produites par le mélange de l'huile d'olive avec l'acide sulfurique concentré, livr. 407, novembre, p. 1064.

Mayer et **Mœller.** — eur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 329.

Medinger et fils. — Leur exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 927.

Mégnin. — Du transport et de l'inoculation des virus, charbonneux et autres, par les mouches, livr. 397, janvier, p. 15. — Prix Thoré, anatomie et physiologie, livr. 397, janvier, p. 24. — Sur l'organisation et la classification naturelle des acariens de la famille des gamasides, livr. 403, juillet, p. 642.

Mehay. — Cas d'oxydation à froid de l'acide acétique dans les liquides neutres en présence d'azotates et de phosphates, livr. 408, décembre, p. 1138.

Mehu (D[r]). — Prix de 2,400 francs, livr. 403, juillet, p. 648. — L'*Annuaire de Pharmacie* qu'il va rédiger, livr. 406, octobre, p. 976.

Meissonnier (Ch.). — Son exposition à Vienne, livr. 402, juin, p. 493, et livr. 406, octobre p. 925 et 927.

Meister, Lucius et **Breming.** — Couleurs d'aniline sans arsenic, livr. 404, août, p. 768. — Leur exposition à Vienne, livr. 408, décembre, p. 1114.

Melsens. — Étude des décharges électriques dans les fils métalliques fins, livr. 404, août, p. 745.

Mendeleef. — Nouvelle balance, présentée par Salleron, livr. 399, mars, p. 279. — Élasticité des gaz, livr. 407, novembre, p. 1060.

Menier. — Sur la pulvérisation des engrais et sur les meilleurs moyens d'accroître la fertilité des terres, livr. 399, mars, p. 275.

Meray (Ch). — Intégrales d'équations différentielles, livr. 399, mars, p. 280.

Mergenthaler. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 168.

Merk — Son exposition à Vienne, livr. 401 mai, p. 475.

Mermet. — De quelques sulfo-carbonates métalliques doubles, livr. 405, septembre, p. 867. — Sur un réactif propre à reconnaître les sulfo-carbonates en dissolution, *ibid.*

Meunier (Stanislas). — Sur les puits naturels du calcaire grossier, livr. 401, mai, p. 433. — Sur le diluvium granitique des plateaux, livr. 406, octobre, p. 968.

Meusel. — De la putréfaction produite par les bactéries en présence des nitrates alcalins, livr. 407, novembre, p. 1062.

Meyer et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Meyer (H.). — Demande le rapport sur son Mémoire, livr. 404, août, p. 748.

Meyer (V.). et **Loches** (J.). — Sur les acides nitroliques et leurs isomères, livr. 399, mars, p. 227. — Sur un nouveau mode de préparation de l'acide éthylinitrolique, *ibid.*, p. 228. — Sur les pseudonitrols, *ibid.*, p. 230. — Diagnose des alcools primaires, secondaires et tertiaires, livr. 399, mars, p. 233. — Sur un nouveau mode de formation de l'hydroxylamine, livr. 402, juin, p. 509. — Action des acides sur les dérivés de la série grasse, *ibid.*, p. 510.

Meyer (V.-E.) et **Kolb** (H.). — Expériences sur l'action antifermentescible de l'acide salicylique et d'autres acides aromatiques, livr. 406, octobre, p. 941.

Meyreneuf. — Sur la combustion des mélanges détonants, livr. 399, mars, p. 278.

Michel et **Morell.** — Leur exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 472.

Michelet (Maxime). — Médaille d'or de la Société d'encouragement pour son procédé de fabrication des superphosphates de chaux, livr. 403, juillet, p. 668.

Mignon et **Rouart.** — Procédé pour obtenir le refroidissement artificiel de masses d'air considérables, par le contact avec un liquide refroidi, livr. 408, décembre, p. 1138.

Milne-Edwards (Alphonse). — Prix Bordin, livr. 397, janvier, p. 24. — Sur l'époque de la disparition de la faune ancienne de l'île Rodrigues, livr. 402, juin, p. 552.

Milne-Edwards. — Rapport sur les mesures proposées pour prévenir en France l'invasion des doryphores, insectes américains qui détruisent les pommes de terre, livr. 401, mai, p. 424. — Sa physiologie comparée, livr. 408, décembre, p. 1140.

Mission catholique de Chine. — Son exposition à Vienne de surrogats de savon, livr. 400, avril, p. 319.

Mœhl. — Etudes microscopiques des roches, livr. 401, mai, p. 428.

Mohr (D[r]). — Précipitation de la magnésie, livr. 400, avril, p. 374.

Moll (J.). — Composition contre la dévastation des larves, hannetons et limaces, livr. 403, juillet, p. 643.

Moller. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Molon (De). — Prix Morogues. Agriculture, livr. 397, jan-

vier, p. 24. — Réclamation contre M. Menier pour la pulvérisation des nodules de phosphate de chaux, livr. 401, p. 434.

Moncel (Du). — Son élection comme académicien libre, livr. 397, janvier, p. 22. — Note sur le magnétisme, livr. 398, février, p. 170. — Son installation, livr. 398, février, p. 170. — De la pénétration limitée de l'action magnétisante, livr. 400, avril, p. 365. — Sur les électro-aimants tubulaires à noyauxs multiples, livr. 404, août, p. 745-747. — Polarisation électrique des minéraux, livr. 405, septembre, p. 866. — Conductibilité électrique des minéraux, livr. 406, octobre, p. 968-969 et livr. 407, novembre, p. 1060; livr. 408, décembre, p. 1138 et 1143.

Moncoq. — Prix de 1,000 francs, médecine et chirurgie, livr. 403, juillet, p. 648.

Monoyer. — Citation, prix de médecine et de chirurgie, livr. 397, janvier, p. 25. — Recherches pour mesurer la vue, livr. 401, mai, p. 436 et 437. — *Idem*, livr. 402, juin, p. 548.

Montaland. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Moquin-Tandon. — Développement d'œufs de grenouille non fécondés, livr. 406, octobre, p. 969.

Moreau (A.). — Sur la vessie natatoire des poissons, livr. 397, janvier, p. 13. — *Idem*. livr. 403, juillet, p. 638.

Morel (Marius). — Des procédés mis en usage pour guérir la vigne, livr. 404, août, p. 736.

Morice (A.). — Sur les habitudes d'un remarquable serpent de la Cochinchine, livr. 398, février, p. 177.

Morgan et **Schorlemmer**. — Paraffines des pétroles de Pensylvanie, livr. 408, décembre, p. 1021.

Morin (Le général). — La *Revue d'artillerie*, livr. 399, mars, p. 281.

Morin (S.). — Sur un nouveau galvanoscope électro-médical, livr. 401, mai, p. 429.

Morin (J.). — Procédé pour diminuer la fréquence des abordages en mer, livr. 406, octobre, p. 970.

Morton (Henry). — Sur les rapports de fluorescence entre le chrysène et le pyrène, livr. p. 132.

Mouchez et **Fleuriais**. — Nouvelles de leur voyage à l'île Saint-Paul pour observer le passage de Vénus, livr. 397, janvier, p. 20; livr. 400, avril, p. 363; livr. 401, mai, p. 425.

Mouchez. — Position géographique de l'île Saint-Paul, livr. 403, juillet, p. 645. — Prix Lalande, *ibid.*, p. 647. — Son élection dans la section d'astronomie, livr. 404, août, p. 750 et livr. 405, septembre, p. 857 et 861. — Annonce les travaux réguliers de l'Observatoire du Bureau des longitudes, livr. 407, novembre, p. 1063. — Son discours lors de l'installation du bureau des longitudes, livr. 407, novembre, p. 1069. — Même discours à l'Académie, livr. 408, décembre, p. 1138.

Mouchot. — Résultats obtenus dans les essais d'application industrielle de la chaleur solaire, livr. 407, novembre, p. 1064 et 1868. — *Idem*, livr. 408, décembre, p. 1139.

Mouillefert. — Ses expériences avec les sulfo-carbonates, liv. 397, janvier, p. 8. — Origine du Phylloxera à Cognac, livr. 403, juillet, p. 642. — Emploi des sulfo-carbonates, livr. 404, août, p. 742. — Ses discussions avec M. Rohart, livr. 405, p. 863. — Avec M. de Laage, livr. 406, octobre, p. 975.

Moulin. — Production des cercles irisés autour de la flamme d'une bougie, livr. 407, novembre, p. 1062.

Mourcou. — Prix de 2,500 francs, pour le prix des arts insalubres, livr. 397, janvier, p. 25.

Moutard. — Sur les équations différentielles linéaires du second ordre, livr. 401, mai, p. 425.

Moutier (J.). — Sur la chaleur dégagée par la combinaison de l'hydrogène avec les métaux, livr. 397, janvier, p. 10. — Sur l'expression du travail relatif à une transformation élémentaire, livr. 398, février, p. 172.

Müller (Alexandre). — Méthode d'analyse des fromages livr. 492, juin, p. 571.

Müller (Armand). — Essai des étoffes colorées en rouge de Turquie, livr. 402, juin, p. 574.

Müller (Julius). — Comparaison des propriétés antiseptiques de l'acide salicylique et de l'acide phénique, livr. 404, août, p. 675.

Munchweilen. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 475.

Muntz (A.). — De la matière sucrée contenue dans les champignons, livr. 397, janvier, p. 7. — Recherches sur leurs fonctions; livr. 398, février, p. 180. — Sur les ferments chimiques et physiologiques, livr. 403, juillet, p. 638.

Muntz et **Ramspacher**. — Dosage du tannin par un nouveau procédé, livr. 397, janvier, p. 92.

Musculus et **De Mermé**. — Sur un nouveau corps que l(on trouve dans l'urine, après l'ingestion de l'hydrate de chloral, livr. 401, mai, p. 437.

N

Naquet (Alfred). — Comptes-rendus des progrès chimiques, liv. 399,. mars, p. 246; livr. 400, avril, p. 339; livr. 401, mai, p. 407; livr. 402, juin, p. 562; livr. 403, juillet, p. 650; livr. 404, août, p. 750; livr. 408, décembre, p. 1118. — Principes de chimie fondés sur les théories modernes, livr. 400, avril, p. 353.

Naudin. — Variation désordonnée des plantes hybrides, livr. 407, novembre, p. 1061 et 1064.

Neison. — Sur la purification et le point d'ébullition du méthyl-hexil-carbinol, livr. 405, septembre, p. 875. — Sur les produits de décomposition de l'huile de ricin, livr. 408, décembre, p. 1075.

Nelter. — Sur la pourriture d'hôpital, livr. 405, septembre, p. 867.

Netter — Récompense de 2,000 francs, pour prix Bréant, livr. 397, janvier, p. 24.

Neyreneuf. — Sur la lumière stratifiée, livr. 398, février, p. 176. — Combustion des mélanges détonants, livr. 401, mai, p. 428.

Neubauer. — De l'action antifermentescible de l'acide salicylique. Premier Mémoire, livr. 399, mars, p. 241. — Deuxième Mémoire, livr. 405, septembre, p. 820.

Niblein et fils. — Leur exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 168.

Nicholson (Edward). — Emploi de la brucine pour reconnaître de très-petites quantités d'acide nitrique, livr. 400, avril, p. 335.

Nicolaïdes. — Intégration d'une équation aux différentielles du second ordre, livr. 405, septembre, p. 861. — *Ibid.*, livr. 406, octobre, p. 966

Niewenglowski (B.). — Sur les courbes d'ordre, livr. 402, juin, p. 546.

Nobel (Alfred). — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 475.

Nordenskiœld et **Kjerulf**. — Chute de poussière, observée sur une partie de la Suède et de la Norvége, livr. 402, juin, p. 540.

Nossel. — Sur la trombe des Hays et sur les ravages qu'elle a produits, livr. 402, juin, p. 539.

Nowak. — Emploi du chloroforme pour dissoudre ou séparer les poisons végétaux dans les expertises de chimie légale, liv. 405, septembre, p. 873.

Nylander. — Sur les lichens de l'île Saint-Paul, livr. 408, décembre, p. 1142.

O

Oelinger. — Son exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 927 et 929.

Oessinger. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 167.

Oléophène oil comp. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 332.

Ollivier. — Citation, avec 500 francs, prix de médecine et de chirurgie, livr. 397, janvier, p. 25.

Omalius d'Holloy. — Sa mort, livr. 398, février, p. 178.

Ondirt (L.). — Les scaphandres et les cloches à plongeurs. De l'air irrespirable, livr. 404, août, p. 761.

Onetó. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Opl (Charles). — Sur la nature du chlorure de chaux et sa décomposition spontanée, livr. 402, juin, p. 500.

Oppenheim et **Pfaff.** — Action du chloroforme sur l'éther sodacétique, livr. 401, mai, p. 417. — L'acide oxurique et le crésol qui en dérivent, livr. 405, septembre, p. 858.

Oppenheimer. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 167.

Opperman (C.-A.). — Prix Laplace, livr. 397, janvier, p. 24.

Oré (Dr). — Purification du chloral avant de l'employer aux injections intra-veineuses, livr. 397, janvier, p. 20; *Ibid.*, livr. 398, février, p. 187; livr. 405, septembre, p. 864. — Prix de 1,200 francs. Encouragement, médecine et chirurgie, livr. 397, janvier, p. 25. — Influence des acides sur la coagulation du sang, livr. 408, décembre, p. 1146.

Orlando (Jones). — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 473.

Ost (H.). — Préparation de l'acide paraoxybenzoïque pur, par transformation de l'acide salicylique, livr. 399, mars, p. 240. — Action des acides chlorosalicylique, salicylique et paraoxybenzoïque sur les alcalis en fusion, livr. 406, octobre, p. 951.

Otto (C.). — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 324.

P

Paès. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 165.

Pagnoul. — Sur le rôle exercé par les sels alcalins sur la végétation de la betterave et de la pomme de terre, livr. 402, juin, p. 541.

Palisa. — Éléments de la planète (10) *Adria*, livr. 402, juin, p. 548.

Palitzen. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Panoff, Schaquine et **Comp.** — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Papin. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Paquelin et **Jolly.** — Analyse comparative des sangs artériel et veineux, livr. 404, août, p. 746.

Paraffin light and mineral oil comp. de Young. — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 327.

Paris (L'amiral). — Son élection comme vice-président pour 1875, livr. 398, février, p. 169. — Présente le volume de la *Connaissance des temps pour 1877*, livr. 408, décembre, p. 1137. — Son apostrophe à M. Le Verrier, livr. 406, octobre, p. 976.

Passot. — Trois observations d'accidents produits par la foudre, livr. 403, juillet, p. 645.

Pasteur. — Protestation contre les expériences de M. Bergeron, livr. 399, mars, p. 283. — La théorie de la fermentation alcoolique combattue par Traube. — Erreurs de ce dernier. — Expérience pour le prouver, livr. 400, avril, p. 358. — Sur une distinction entre les produits organiques naturels et les produits organiques artificiels, livr. 405, septembre, 856.

Paterno (Emm.). — Recherches sur quelques dérivés du thymol naturel et du thymol synthétique, livr. 403, juillet, p. 653.

Paterno et **Spica** (P.). — Sur le nitrite paratoluique et quelques-uns de ses dérivés, livr. 403, juillet, p. 661.

Paterno et **Filesti.** — Expériences en vue d'obtenir un acide cymen-carbonique, livr. 403, juillet, p. 663.

Paulet (Maxime). — Décomposition et conservation des bois, livr. 398, février, p. 170.

Pean. — Prix de médecine et de chirurgie de 2,000 francs, livr. 397, janvier, p. 24.

Pease. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 105.

Peaucellier. — Prix de mécanique, livr. 403, juillet, p, 647.

Pechmann (Van). — Sur l'acide paramidocrésylsulfureux, livr. 401, mai, p. 407.

Pedro (Don). — Sa nomination de correspondant, livr. 400, avril, p. 365 et livr. 402, juin, p. 547.

Peligot. — Sur les matières salines que la betterave à sucre emprunte au sol et aux engrais, livr. 398, février, p. 177. — Remarques sur les substances minérales contenues dans le jus de betteraves et sur la potasse qu'on en extrait, livr. 399, mars, p. 274.

Pellarin (Dr). — Prix de 2,500 francs sur le prix Bréant, livr. 397, janvier, p. 25. — *Idem*, de 1,500 francs, livr. 403, juillet, p. 648.

Pellier et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 165.

Penaud. — Prix de 2,000 francs pour le vol des oiseaux, livr. 405, juillet, p. 647.

Penner. — Action du brome sur l'aldehyde, livr. 397, janvier, p. 88.

Pepin. — Sur les résidus cubiques, livr. 397, janvier, p. 20. — *Idem*, livr. 401, mai, p. 434 et 436.

Perkin (W.-H.). — Sur la coumarine propionique et quelques-uns de ses dérivés, livr. 400, avril, p. 347.

Perl. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 168.

Peroche (J.). — Dépôts d'alluvion et état glaciaire, livr. 407, novembre, p. 1060.

Perrey. — Fréquence des tremblements de terre relativement à l'âge de la lune, livr. 408, décembre, p. 1140.

Perrier (Edm.) — Mention, avec 431 fr. 50 (physiologie), livr. 397, janvier, p. 25. — Nouveau type intermédiaire de sous embranchement des vers, livr. 402, juin, p. 547.

Perrier (Le commandant). — Son discours, lors de l'installation du Bureau des longitudes, livr. 407, novembre, p. 1070.

Perrot (Eug.). — Méthode et table pour les essais polarimétriques des jus de betteraves, livr. 401, mai, p. 476. — Le mycélium des écumes de défécation dans les jus, *ibid.*, p. 477.

Perrotin. — Éléments de la planète (138) *Tolosa*, livr. 402, juin, p. 542. — Nouvelle planète, n° 149, livr. 408, décembre, p. 1143.

PERSE. — Son exposition à Vienne, livr. 402, juin, p. 493.

Peslin. — Théorie des tempêtes, livr. 401, mai, p. 427 et 434; livr. 402, juin, p. 541-552; livr. 404, août, p. 749. — Sur la loi des variations diurnes et annuelles de la température du sol, livr. 402, juin, p. 547.

Peters. — Découvertes des petites planètes, 144 et 145, faites à Clinton (New-York), livr. 403, juillet, p. 646.

Petion. — Conservation des bois par la fumée, livr. 401, mai, p. 437.

Petit. — Transformation de l'amidon par la diastase et production d'une nouvelle matière sucrée, livr. 407, novembre, p. 1065.

Petroff. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Pettenkoffer. — Sur l'essai de la bile, livr. 405, septembre, p. 871.

Pettigrew. — Prix Godard, livr. 397, janvier, p. 24.

Philipeaux. — Organes qui ne se régénèrent pas, livr. 399, mars, p. 281 et livr. 405, septembre, p. 859.

Phipson. — Analyse d'une concrétion pierreuse expectorée pendant un accès de toux, livr. 397, janvier, p. 17.

Picard. — Du fer dans l'organisme, livr. 397, janvier, p. 11.

Piccard (J.). — Synthèse directe de l'anthraquinone, livr. 399, mars, p. 230. — Sur le binitrocrésol, livr. 403, juillet, p. 601.

Pierre (Isidore). — Sur les alcools qui accompagnent l'alcool vinique, livr. 408, décembre, p. 1145. — Epuisement du sol par les pommiers, *ibid.*

Piette (E.). — La flûte composée à l'âge du renne, livr. 397, janvier, p. 13.

Pinart. — Abri-sépulture des anciens aléontes d'Aknânh, livr. 402, juin, p. 541.

Pinchon (A.). — Nouvelle burette pour les essais chlorométriques, livr. 400, avril, p. 368.

Pingaud. — Sur un cas de trépanation faite pour une ostéite, livr. 408, décembre, p. 1139.

Pisani. — *Traité élémentaire de minéralogie*, livr. 400, avril, p. 382. — Analyse d'une météorite tombée dans la province de Huesca, en Espagne, livr. 397, janvier, p. 23.

Planté. — Phénomènes produits dans les liquides par des courants électriques de haute tension, livr. 402, juin, p. 548; livr. 405, septembre, p. 858. — Formation de la grêle, livr. 407, novembre, p. 1066. — Sur les nébules spirales, livr. 408, décembre, p. 1143.

Pollack. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 475.

Polax et **Hladix.** — Leur exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 922 et 925.

Polaillon et **Carville.** — Citation. Prix de médecine et de chirurgie, livr. 397, janvier, p. 25.

Pols. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 166.

Pomel. — Sur la mer intérieure du Sahara, livr. 403, juillet, p. 642.

Pommier (Ed.). — Son exposition à Vienne, livr. 406, octobre. p. 925.

Poncelet (Ve). — Versement d'une somme de 10,000 fr. pour un prix, livr. 402, juin, p. 547.

Ponomareff (J.). — Sur les transformations du persulfocyanogène, livr. 397, janvier, p. 15. — Sur la thiaméline, nouveau dérivé du persulfocyanogène, livr. 403, juillet, p. 644.

PORTUGAL. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Pouchet (Gabriel). — Revue des méthodes d'analyse des produits industriels, livr. 398, février, p. 148; livr. 202, juin, p. 527; livr. 405, septembre, p. 771.

Pouchet (Georges) — Prix de physiologie, livr. 397, janvier, p. 25.

Pouriau (A.). — Emploi de l'acide salicylique pour la conservation du lait, livr. 407, novembre, p. 1016.

Pratt (Ch.). — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 322.

Price Candlœ et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 166.

Prilleux (Ed.). — Tumeurs produites sur les pommiers, par le puceron lanigère, livr. 401, mai, p. 435.

Proctor et **Gamble.** — Leur exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 165.

Prokttoroff. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Proust (Dr). — Prix de 2,500 francs, pour prix Bréant, livr. 397, janvier, p. 25.

Prunier. — Action du chlore sur l'éther isobutyliodhydrique, livr. 404, août, p. 746.

Puiseux. — Comparaison des premières observations du passage de Vénus, livr. 401, mai, p. 436. — Rapport sur un Mémoire de M. Haton de la Goupillière, livr. 406, octobre, p. 968.

Pupier. — Action des alcalins sur la composition du sang, livr. 402, juin, p. 548.

Puscher. — Vernis pour les apprêts des tissus, livr. 398, février, p. 185.

Putz. — Théorie générale des percussions, livr. 399, mars, p. 275.

Q

Quatrefages. — Phosphorescence des invertébrés marins, à propos du travail de M. Pauceri, livr. 399, mars, p. 271. — Documents relatifs au Congrès de géographie, livr. 403 juillet, p. 639.

R

Rabuteau. — Recherches sur le suc gastrique et la nature de l'acide qu'il contient, livr. 398, février, p. 172. — De l'action du fer sur la nutrition, livr. 402, juin, p. 549. — Sur les effets toxiques des alcools en fermentation. Réclamation de priorité sur MM. Dujardin, Beaumetz et Audigé, livr. 407, novembre, p. 1068.

Radau. — Les grands télescopes et les grandes lunettes, livr. 408, décembre, p. 1096.

Radominski (F.). — Reproduction artificielle de la monazite et de la xénotime, livr. 399, mars, p. 275.

Raoult. — Emploi du charbon de cornue dans la distillation de l'acide sulfurique, livr. 397, janvier, p. 10.

Ramon Mouroig. — Son exposition à Vienne, livr. 402, juin, p. 493.

Ranning. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 472.

Rautert (Dr Aug.). — Acide salicylique blanc de neige. Procédé de purification, livr. 406, octobre, p. 959.

Reboul. — Éthers du glycol propylénique normal, livr. 401, mai, p. 414. — Partage du prix Jecker avec G. Bouchardat, livr. 403, juillet, p. 648.

Recch. — Théorie des surfaces de révolution, livr. 403, juillet, p. 644 et 646.

Redard. — Citation avec 500 francs. Prix de médecine et de chirurgie, livr. 397, janvier, p. 25.

Regner et **Felter.** — Leur exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 168.

Reimann et **Rentz.** — Leur exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 473.

Remy et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 473.

Renan (H.). — Éléments et éphémérides de la planète (141), livr. 400, avril, p. 366.

Renard. — Action de l'oxygène électrolytique sur l'alcool vinique et méthylique, livr. 398, février, p. 176. — *Idem*, livr. 399, mars, p. 272. — Sur la glycérine, livr. 405, septembre, p. 858.

Renault (Bernard). — Prix Gegner, livr. 397, janvier, p. 25. — Recherches sur les végétaux silicifiés d'Autun et de Saint-Etienne, livr. 398, février, p. 181.

Renaut (Dr). — Lésions anatomiques de la morve équine, livr. 406, octobre, p. 968.

Renou. — Sur la théorie de la grêle, livr. 407, novembre, p. 1060.

Repka et **Comp.** — Son exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 927.

Resal. — Propriété de la courbe balistique, livr. 397, janvier, p. 9. — Note relative aux pertes du Haut-Doubs et moyen de les réduire, livr. 399, mars, p. 270. — Son traité de mécanique générale, livr. 407, novembre, p. 1060.

Reuter (F.). — Sur la monoéthylène-dinaphtyldiamine, livr. 402, juin, p. 505.

Reverdin. — Compte-rendu des mémoires publiés dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, livr. 399, mars, p. 223; livr. 402, juin, p. 503; livr. 303, juillet, p. 597.

Reymonet. — Greffe de la vigne, livr. 403, juillet, p. 643.

Reynolds (Osborne). — Réfutation de l'expérience de Crookes, sur l'attraction et la répulsion produites par le rayonnement, livr. 402, juin, p. 555.

Reynoso. — Son brevet pour la conservation des viandes, antérieur à celui de M. P. Bert, livr. 404, août, p. 745. — Présente ses travaux à l'Académie, livr. 408, décembre, p. 1142.

Riban. — Isomérie des chlorhydrates $C^{10} H^{16} HCl$, livr. 403, juillet, p. 642. — Sur la transformation du camphre des laurinées en camphène, et réciproquement des camphènes en camphre, livr. 403, juillet, p. 644. — Des carbures térébéniques et de leurs isomères. *Thèse*, livr. 405, septembre, p. 864.

Ribaucourt. — Propriétés des courbes tracées sur les surfaces, livr. 401, mai, p. 427.

Riche (Alf.) et **Bardy** (Ch.). — De la flamme du soufre et des diverses lumières utilisables en photographie, livr. 399, mars, p. 272. — Recherche et dosage de l'alcool méthylique en présence de l'alcool vinique, livr. 402, juin, p. 546 et livr. 403, juillet, p. 627 pour le Mémoire complet.

Richet (A.). — Sur la sensibilité récurrente des nerfs périphériques de la main, livr. 405, septembre, p. 861.

Richter et **Clar.** — Leur exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 923 et 925.

Ricq (Capitaine). — Prix de mécanique, livr. 397, janvier, p. 24.

Riebeck (A.). — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 326.

Rimmel. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 166.

Ritter. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 475.

Ritter (Dr). — Citation. Prix de médecine et chirurgie, livr. 397, janvier, p. 24.

Rivet. — Sur les secousses de tremblement de terre à la Martinique, livr. 408, décembre, p. 1140.

Rivière (E.). — Dépôt quaternaire, livr. 399, mars, p. 284. — Sur les roches granitiques employées au dallage des trottoirs de Paris, livr. 403, juillet, p. 646. — Origine des calcaires, livr. 404, août, p. 745. — Sur les époques d'apparition du porphyre quartzifère, livr. 404, août, p. 748. — Faune quaternaire des cavernes des Baoussé-Roussé, livr. 405, septembre, p. 868.

Robbe. — Prix de 3,000 francs avec J.-J. Bouley. Prix Bréant, livr. 397, janvier, p. 24.

Robert (E.). — Fragment de crâne celtique, livr. 397, janvier, p. 22. — Observations de la lune et d'étoiles de même culmination, livr. 403, juillet, p. 639. — Influence de la sécheresse sur les cryptogames et en particulier sur les acotylédones, livr. 403, juillet, p. 642. — Sur les goutelettes d'eau dont le froment et les prêles sont recouverts le matin, livr. 404, avril, p. 746.

Roesler. — Nouvelle de la propagation du Phylloxera, livr. 398, février, p. 171.

Rohan (Le prince). — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 473.

Rohart. — Procès-verbal dans les Charentes, livr. 399, mars, p. 276. — Procédés de destruction du Phylloxera, livr. 404, août, p. 740. — Sa discussion avec Mouillefert, livr. 405, septembre, p. 863.

Ronjon. — Analyse histologique des muscles striés, livr. 406, octobre, p. 967.

Romilly. — De l'entraînement de l'air par un jet d'air ou de vapeur, livr. 398, février, p. 181. — *Idem*, livr. 401, mai, p. 437.

Rommier. — Sur la dissociation de sulfo-carbonates de potassium en présence des sels ammoniacaux, livr. 403, juillet, p. 644.

Roscoë (H.-E.). — Sur un nouveau chlorure d'urane, livr. 400, avril, p. 378.

Rosenstiehl (A.). — Recherches sur les relations qui lient entre elles les différentes matières colorantes de la garance et sur le rôle qu'elles jouent dans la teinture. Analyse par A. Naquet, livr. 402, juin, p. 562. — Structure intérieure du grêlon et son mode de formation probable, livr. 407, novembre, p. 1063.

Rossi. — Premiers résultats des observations sur les mouvements microscopiques des pendules librement suspendus, livr. 402, juin, p. 552.

Rossner, Schneider et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 326.

Rostaing. — Conservation des viandes par la racine de garance, livr. 406, octobre, p. 968.

Roudaire. — Projet de mer intérieure en Algérie, livr. 404, août, p. 745.

Rouffia. — Prix de 500 francs, donné par la Société d'encouragement, pour la production de graine saine de vers à soie, livr. 403, juillet, p. 668.

ROUMANIE. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Roure-Bertrand fils. — La parfumerie française à l'exposition de Vienne, livr. 405, septembre, p. 849.

Roux (Dr). — Observations sur les sels marins, livr. 404, août, p. 675. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Roze (Ernest). — Prix pour l'étude de la fécondation dans la classe des champignons, livr. 403, juillet, p. 647.

Royer de la Bastie. — Brevets et Mémoire descriptif du verre trempé, livr. 404, août, page 766. (Voir *La Bastie.*)

Rudolf. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 328.

Russie. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318 et livr. 402, juin, p. 493.

Rutgens. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 329.

S

Sabatier. — Prix de physiologie expérimentale, livr. 403, juillet, p. 648.

Sabine (Le général). — Son élection comme correspondant, livr. 401, mai, p. 437.

Sacc. — Sur la fermentation, livr. 404, août, p. 746.

Saint-Genis. — Mention pour le prix de statistique, livr. 403, juillet, p. 647.

Saint-Loup. — Résolution de l'équation du 3e degré, livr. 397, janvier, p. 15.

Saint-Venant. — Son Rapport sur un Mémoire de Lefort, livr. 406, octobre, p. 971. — Sur un Mémoire de M. Boussinesq. — *Idem*, sur la platicodynamique, livr. 405, septembre, p. 855.

Sainte-Claire Deville (Henry) et **Debray**. — Du ruthenium et de ses composés oxygénés, livr. 400, avril, p. 360. — Sur les alliages de platine et de fer, livr. 401, mai, p. 423.

Sainte-Claire Deville (Charles). — Variations et inégalités périodiques de la température, livr. 401, mai, p. 428, 434 et 436. — Le service météorologique français, livr. 404, août, p. 747 et livr. 405, septembre, p. 857. — Réponse à M. Faye sur la communication de M. Hildé Brandsson sur les cyclones, livr. 402, juin, p. 539. — Sur les dates que les météores semblent affectionner, livr. 408, décembre, p. 1142.

Salet (G.). — Distribution des bandes dans les spectres primaires, livr. 397, janvier, p. 9. — Sur la formation de l'acide iodique dans les flammes iodées, livr. 401, mai, p. 435.

Salin et **Gazzagne**. — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Saline. — Son exposition à Vienne, livr. 460, avril, p. 318.

Salkowski (E.). — Sur la combinaison du sucre de raisin avec le cuivre et sur l'essai de Frommberr, livr. 400, avril, p. 337.

Salle. — Mention pour prix de médecine et de chirurgie, livr. 403, juillet, p. 648.

Salomon de Caus. — Nouveau document historique sur ce personnage, par Depping, livr. 399, mars, p. 275. — Autre document communiqué par Dumas, livr. 401, mai, p. 434.

Saltet (L.). — Sur une extension analytique du principe de correspondance de Chasles, livr. 402, juin, p. 546. — Sur des courbes gauches du genre zéro, livr. 403, juillet, p. 641.

Sanders et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Sandoz. — Sur la force portative des aimants de M. Jamin, livr. 404, août, p. 746.

Sanson (André). — Mention avec 431 fr. 50 pour prix de physiologie, livr. 397, janvier, p. 25.

Sanstadt (E.). — Dosage de l'iode, livr. 400, avril, p. 334.

Saporta (G. de). — Découverte de deux types nouveaux de conifères, livr. 402, juin, p. 541 et 547.

Sarg fils et **Comp.** — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 168.

Sauer (A.). — Dosage du soufre d'une application générale, livr. 401, mai, p. 404.

Savaroni. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Schaaf et **Lauth.** — Leur exposition à Vienne, livr. 402, juin, p. 493.

Schær (Ed.). — Modifications des propriétés des ferments sous l'influence de l'acide salicylique et de quelques autres substances antiseptiques, livr. 406, octobre, p. 937.

Schær et **Wyss** (G.). — Notice sur le camphre des cubèbes, livr. 401, mai, p. 401.

Scheinost. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 475.

Schellinger frères. — Leur exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 168.

Scheurer-Kestner. — Présence de l'acide sulfurique anhydre dans les produits gazeux de la pyrite de fer, livr. 402, jnin, p. 552.

Schlœsing (Th.). — Sur l'ammoniaque de l'atmosphère, livr. 398, février, p. 178. — Dosage de l'ammoniaque atmosphérique, livr. 399, mars, p. 273. — Sur les lois des échanges d'ammoniaque entre les mers, l'atmosphère et les continents, livr. 404, août, p. 749.

Schmidt. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Schmidt (Ernest). — Sur le chrysène, livr. 397, janvier, p. 81. — Produits d'oxydation de l'alcool isobutylique, *ibid.*, p. 90.

Schmidt et **Bernh. Schaal.** — Sur les acides sulfoconjugués de la naphtylamine, livr. 397, janvier, p. 81.

Schnetzler. — Sur la prétendue apparition du Phylloxera à Pregny, près Genève, livr. 397, janvier, p. 9.

Schorlemmer (C.). — Sur le point d'ébullition du méthyl-hexyl-carbinol, livr. 399, mars, p. 252; livr. 405, septembre, p. 876.

Schramm. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 475.

Schrœtter (Ant.). — Sa mort. Notice sur ses travaux, livr. 402, juin, p. 547.

Schultz (d'Astrakan). — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Schultz (A.). — Applications du chrome à l'impression des tissus, livr. 401, mai, p. 452. — De la garancine, son histoire, sa préparation, son emploi, livr. 406, octobre, p. 910.

Schultzen (O.). — De la formation de l'urée dans le corps des animaux, livr. 405, septembre, p. 869.

Schützenberger. — Recherches sur les matières albuminoïdes, livr. 399, mars, p. 259. — Sur une fermentation butyrique spéciale, *ibid.*, p. 277.

Schützenberger et **Bourgeois** (A). — Recherches sur le carbone de la fonte blanche, livr. 401, mai, p. 436.

Schwartz. — Extrait de son rapport sur les bassins de pétrole, livr. 400, avril, p. 322.

Sédillot (docteur). — Son rapport sur un Mémoire de Hennequin, livr. 401, mai, p. 437.

Secchi (le Père). — Étude des taches et des protubérances solaires de 1871 à 1875, livr. 403, juillet, p. 639. — Son astronomie hors de prix, *ibid.*, livr. 407, novembre, p. 1064 et 1066.

Seguin aîné. — Sa mort. L'histoire du *Cosmos*, livr. 400, avril, p. 365.

Seitner et **Grünwal.** — Leur exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 473.

Sekowski. — Système de distribution dans les machines à vapeur, livr. 403, juillet, p. 646.

Semmler et **Freuzl**. — Leur exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 168.

Servel (A.). — Sur la naissance et l'évolution des bactéries dans les tissus organiques mis à l'abri du contact de l'air, livr. 397, janvier, p. 12.

Severtzow (N.). — Sur les orages de grêle, livr. 406, octobre, p. 970.

Seynes (de). — Prix Desmazières (Botanique), livr. 403, juillet, p. 648.

Sidorow. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 322.

Sidot. — Sur un nouveau sulfure de carbone (proto), livr. 404, p. 748.

Siegfried (Jacques). — Grande médaille Chaptal donnée par la Société d'encouragement, livr. 403, juillet, p. 668.

Siemens frères. — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 322.

Sievers. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 167.

Silbermann (J.). — Sa candidature à la chaire d'histoire naturelle du Collége de France, livr. 398, février, p. 171.

Silva. — De l'action réductrice de l'acide iodhydrique sur les éthers, livr. 405, septembre, p. 867.

Simon. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Sinety. — Sur l'ablation des mamelles chez les cobayes, livr. 405, septembre, p. 864.

Siraude. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Sirodot. — Le mammouth, à Mont-Dol, livr. 401, mai, p. 435. — Prix Desmazières (Botanique), livr. 397, janvier, p. 24.

Sivel. — Annonce le succès de son ascension du 23 mars, livr. 401, mai, p. 434 et 435.

Smith (L.). — Anomalies magnétiques du sesquioxyde de fer, préparé à l'aide du fer météorique, livr. 399, mars, p. 275.

Société anonyme galicienne, pour la distillation des naphtes, à Przamysl. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 324.

Société anonyme de Boryslaw. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 324.

Société anonyme bohémienne. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 473.

Société anonyme pour la fabrication du sucre de fécule. Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 473.

Société anonyme Vulcain, à Tideholm, pour la fabrication des allumettes de sureté. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 474.

Société anonyme de Bjorneborg (Finnie). — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 475.

Société anonyme de la Saxe-Thuringe, à Halle. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 326.

Société anonyme de Werschen-Weissenfeld. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 326.

Société viennoise de l'industrie de l'huile. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 167.

Société des moulins a huile de Trollhata. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Société de commerce de Tromsæ. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Société de fabrication d'aniline, dirigée par les docteurs Martius et Mendelssohn-Bartholdy. — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 328.

Sokoloff et **Latschinoff** (P.). — Action de l'ammoniaque sur l'acétone, livr. 397, janvier, p. 82.

Solvay. — Sur les orages à grêle, livr. 407, novembre, p. 1063.

Soret (J.-L.). — Phénomènes de diffraction produits par les réseaux circulaires, livr. 400, avril, p. 363.

Soret et **Sarrazin**. — Polarisation rotatoire du quartz, livr. 407, novembre, p. 1066.

Souffrice et **Comp**. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Spring (W.). — Sur la dilatation, la chaleur spécifique des alliages fusibles et leurs rapports avec la loi de Dulong et Petit, livr. 405, septembre, p. 844.

Springmuhl (F.). — Impuretés et falsifications du violet d'aniline, livr. 398, février, p. 184.

Stabilimento di spremitura e di macinazione. — Son exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 927.

Stadlmann. — Son exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 923.

Starke (Otto) et **Comp**. — Leur exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 923.

Steenstrup (I.). — *Hemisepius*. Genre nouveau de la famille des sepiens, livr. 407, novembre, p. 1064.

Stein, **Hirsch** et **Comp**. — Leur exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 473.

Steinfels (Frédéric). — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Stenhouse. (J.). — Action du brome, en présence de l'eau, sur le bromopyrogallol et sur la bromopyrocatébhine, livr. 400, avril, p. 340. — *Idem* sur les acides protocatéchique, gallique et tannique, *ibid.*, p. 345.

Steiner (E.). — Différentes formules d'indigo pour l'impression, livr. 397, janvier, p. 77.

Stephan. — Dépêche annonçant une nouvelle comète, livr. 397, janvier, p. 15. — Comète Encke et comète Vinnecke, livr. 399, mars, p. 276.

Stædel. — Réduction du benzophénone, livr. 399, mars, p. 225.

Stolz. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Struve. — Mesures micrométriques de l'étoile triple ζ Cancri, livr. 397, janvier, p. 17-22.

Suckow. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 326.

Suède et Norvége. — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Sueur (docteur). — Statistique. Mention, livr. 397, janvier, p. 24.

Suisse. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319, et livr. 406, octobre, p. 927.

Sutter, **Krauss** et **Comp**. — Leur exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 475.

Symenski. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 165.

T

Tamin-Despalle. — Effets thérapeutiques de l'oxygène, livr. 402, juin, p. 541.

Tarchanoff et **Swæn** (A.). — Des globules blancs dans le sang des vaisseaux de la rate, livr. 398, février, p. 177.

Tarry. — Possibilité de prédire, plusieurs jours à l'avance, en Europe, les cyclones qui traversent l'Atlantique, livr. 399, mars, p. 276.

Taurines. — Prix Plumey, de mécanique, livr. 397, janvier, p. 23.

Tellier. — Encouragement de 500 francs donné par la Société d'encouragement pour ses études sur l'action du froid artificiel, livr. 403, juillet, p. 668. — Le froid appliqué à la conservation des substances alimentaires. Voyage d'expérience, livr. 407, novembre, p. 1065.

Terpinz-Fidelis. — Son exposition à Vienne, livr. 406, p. 927.

Terreil. — Préparation des sels de nickel pur, livr. 397, janvier, p. 23 et 24.

Thenard (Paul). — Rapport sur un appareil à titrer l'alcool des vins, livr. 402, juin, p 548. — Sur une matière bleue rencontrée dans une argile et ayant de l'analogie avec l'outremer, livr. 405, septembre, p. 865. — D'où vient l'azote qui nourrit les plantes, livr. 408, décembre, p. 1145.

Thibault. — Nouvel appareil pour la fabrication continue des superphosphates de chaux, livr. 402, juin, p. 548.

Thiersch (docteur). — De l'emploi de l'acide salicylique dans le pansement des plaies, livr. 406, octobre, p. 932.

Tholosan. — Des foyers d'origine de la peste, de 1858 à 1874.—Epidémicité et contagion de ce fléau, livr. 397, janvier, p. 15. — Chronologie et géographie de la peste au Caucase, livr. 405, septembre, p. 857.

Thomas frères. — Leur exposition à Vienne, livr. 402, juin, p. 493. — *Idem*, liv. 408, décembre, p. 1114.

Thomson. — Prix Poncelet, mécanique, livr. 397, janvier, p. 24.

Thomson. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

Thuret. — Sa mort, livr. 403, juillet, p. 638.

Tiemann (Ferdinand). — Sur l'acide vanillique, livr. 402, juin, p. 556.

Tiemann et **Reimer** (Carl). — Sur l'acide saccharo-vanillique ou un nouveau glucoside, livr. 402, juin, p. 560.

Tissandier (G.). — Corpuscules aériens contenus dans la neige, livr. 398, février, p. 172. — Dosage de l'acide carbonique de l'air à bord du *Zénith*, livr. 401, mai, p. 437. — L'ascension à grande hauteur. Relation de ce qui s'est passé dans le ballon le *Zénith*, lors de la mort de Crocé-Spinelli et Sivel, livr. 502, juin, p. 545. — Existence de corpuscules ferrugineux et magnétiques dans les poussières atmosphériques, livr. 407, novembre, p. 1064.

Tisserand. — Prix Lalande, livr. 403, juillet. p. 647. — Observations des étoiles filantes des 9, 10 et 11 août, livr. 405, septembre, p. 866.

Torel. — Sur les sèches du lac Léman, livr. 398, février, p. 176.

Toselli. — Glacière artificielle, livr. 406, octobre, p. 968.

Touret. — Courbes d'ordre *n*, livr. 402, juin, p. 549.

Tournier (Eug.). — Sur un fait de dimorphisme dans la famille des graminées, livr. 399, mars, p. 284.

Toussaint-Martin. — Mention. Prix de médecine et chirurgie, livr. 403, juillet, p. 648.

Traube. — Son opposition à la théorie de Pasteur. Son erreur. Expérience à ce sujet, livr. 400, avril, p. 358.

Trecul. — Observations à P. Bert, livr. 404. août, p. 745. — A J. Chatin, livr. 407, novembre, p. 1060. — Théorie carpellaire, livr. 397, janvier, p. 9 et 13 ; livr. 399, mars, p. 271 ; livr. 400, avril, p. 364 ; livr. 407, novembre, p. 1064. — Théorie carpellaire, livr. 408, décembre, p. 1138 et 1142.

Tremoulet. — Sur les moyens d'éviter les inondations, livr. 405, septembre, p. 867.

Trepied (Ch.). — Sur le calcul des coordonnées géodésiques, livr. 398, février, p. 172.

Tresca. — Locomotive à patin, livr. 402, juin, p. 551.

Trève. — Sur le magnétisme, livr. 399, mars, p. 276. — De l'influence du magnétisme sur l'extra-courant, livr. 404, août, p. 745. — Sur un mode de signaux, livr. 405, septembre, p. 867.

Trève et **Durassier.** — Sur les rapports existants entre la nature des aciers et la force coercitive, livr. 401, mai, p. 434.

Tronchet. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Troost et **Hautefeuille.** — Sur la dissolution de l'hydrogène dans les métaux et la décomposition de l'eau par le fer, livr. 401, mai, p. 432. — Sur les fontes manganésifères, *ibid.*, p. 435. — Etude calorimétrique sur les carbures de fer et de manganèse, *ibid.*, p. 437. — Etude calorimétrique des siliciures de fer et de manganèse, livr. 405, septembre, p. 865.

Truchot (P.). — Inconvénient dans les analyses chimiques des verres de Bohême, livr. 397, janvier, p. 20.

Trutal. — Sur les dépôts glaciaires de la ville inférieure du Tech, livr. 402, juin, p. 547.

Tcherniak. — Recherches sur les produits de substitution des composés nitrés de la série grasse, livr. 402, juin, p. 503 et 507.

Tschudi. — Un nouvel insecte, le *Doryphora*, destructeur des pommes de terre, livr. 398, février, p. 178.

TURQUIE. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 319.

V

Vaillant. — Sur le développement des spinules dans les écailles du *gobius niger*, livr. 405, septembre, p. 857. — Son élection par l'Académie pour la chaire du Muséum, livr. 405, septembre, p. 864.

Van Tieghem et **Lemonnier.** — Prix Desmazières, livr. 397, janvier, p. 24. — Fécondation des basidiomycites, livr. 399, mars, p. 279.

Vaslin. — Citation pour prix de médecine et chirurgie, livr. 397. janvier, p. 24.

Vaucher (Louis). — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 321.

Vedlès. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 328.

Vehrigs et fils. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 326.

Velain. — Ses observations géologiques à l'île St-Paul, livr. 402, juin, p. 540. — Analyse des dégagements gazeux de l'île Saint-Paul, livr. 405, septembre, p. 867.

Venique. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Verdet. — Son exposition à Vienne, livr. 402, juin, p. 493.

Vesque. — Note préliminaire sur le rôle de la gaine protectrice dans les dycotylédonées herbacées, livr. 407, novembre, p. 1060. — Prix Bordin, de botanique, livr. 397, janvier, p. 24.

Vialon et **Comp.** — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Vibraye. — Nouvel hémiptère dans les vignobles du Loir-et-Cher, livr. 403, juillet, p. 645.

Viedt. — Encres d'aniline, livr. 398, mars, p. 266.

Vignon (Léo). — Recherches sur la mannite, livr. 401, mai, p. 418.

Ville (Georges). — Annonce de ses conférences, livr. 403, juillet, p. 668.

Villedieu. — Influence de la sécheresse et de la pluie sur le Phylloxera, livr. 403, juillet, p. 643.

Villot. — Sur le système nerveux périphérique des nématoïdes marins, livr. 399, mars, p. 281. — Sur la faune helminthologique des côtes de la Bretagne, livr. 401, mai, p. 428. — *Idem*, livr. 402, juin, p. 547.

Vinot. — Erreurs signalées dans le dernier *Annuaire du Bureau des longitudes*, livr. 402, juin, p. 547. — Nouvel instrument, le *Sideroscope*, livr. 405, septembre, p. 867.

Vinson. — Sur les essais d'acclimatation des arbres à quinquina, à l'île de la Réunion, livr. 397, janvier, p. 13.

Violette (Ch.). — Sur l'amélioration de la qualité de la betterave, livr. 399, mars, p. 277. — Sur les betteraves dites *racineuses*. Réponse à Peligot, *ibid.*, p. 281. — Influence de l'effeuillage sur la végétation de la betterave, livr. 407, novembre, p. 1065.

Vogel. — Réaction de la narcéine, livr. 398, février, p. 185.

Vohl (H.). — Dosage du chlore des composés oxygénés de l'azote et de l'oxyde ferreux dans le mordant de fer commercial, livr. 400, avril, p. 376.

Voigt et **Haveland.** — Leur exposition à Vienne, livr. 402, juin, p. 493.

Voigt (Joseph). — Son exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 923.

Voog. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Voroutsoff (le prince). — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 317.

Vulpian. — De l'action vasodilatatrice exercée par le nerf glosso-pharyngien, livr. 399, mars, p. 277. — Ses leçons sur l'appareil vaso-moteur, livr. 403, juillet, p. 647.

W

Wagenmann et **Comp.** — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 323.

Wagner (docteur W.). — Observations pratiques sur les propriétés médicales de l'acide salicylique, livr. 400, avril, p. 355.

Walker (D.). — Action du sulfure de carbone sur les hydrates de calcium, de baryum, de magnésium et de zinc, livr. 401, mai, p. 413.

Warren de La Rue et **Muller** (H.-W.). — Sur une pile au chlorure d'argent de 3240 éléments, livr. 408, décembre, p. 1139. — Expériences faites avec cette pile sur les tubes de Gessler, *ibid.*, p. 1143.

Watson (J.-C.). — Sur les observations du passage de Vénus faites à Pékin, livr. 406, octobre, p. 971. — Nouvelle planète, n° 150, livr. 408, décembre, p. 1143.

Weddel. — Théorie algonichénique, livr. 397, janvier, p. 7. — Rôle de substratation dans la distribution des lichens sexicoles, livr. 403, juillet, p. 646. — *Idem*, livr. 405, septembre, p. 861.

Weiler (J. W.) et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 328.

Weiske (docteur H.). — Emploi de l'acide salicylique dans les opérations de titrage, livr. 407, novembre, p. 1017.

Weith (W.). — Action de l'acide méthylique sur le chlorhydrate d'ammoniaque, livr. 403, juillet, p. 599.

Weselsky. — Action de l'acide nitreux sur le phénol, livr. 402, juin, p. 506.

Wetzel et **Reismann.** — Leur exposition à Vienne livr. 406, octobre, p. 927.

Wheatstone. — Annonce de sa mort. — Hommages rendus en France. — Ses funérailles en Angleterre. — Notice sur ses travaux, livr. 408, décembre, p. 1148.

Willgerodt (Conrad). — Contribution à la connaissance de l'alizarine et de l'oxyanthraquinone, livr. 405, septembre, p. 807.

Woillez. — Prix de 2,000 francs. Médecine et chirurgie, livr. 397, janvier, p. 24. — Ouverture d'un paquet cacheté, livr. 402, juin, p. 541. — Sur le spiroscope, livr. 402, juin, p. 546.

Wolf. — Son exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 166 ; livr. 401, mai, p. 475.

Wolf, astronome. — Description du groupe des Pléiades, livr. 404, août, p. 748. — Observations des étoiles filantes du mois d'août 1875, livr. 406, octobre, p. 970.

Wolters (W.). — Sur la constitution chimique du chlorure de chaux, livr. 400, avril, p. 294.

Woussen (H.) et **Corenwinder** (B.). — Les engrais chimiques de la betterave, livr. 400, avril, p. 366.

Wroblevsky (E.). — Synthèse du méta-éthyltoluène, livr. 399, mars, p. 226.

Wurtz. — Son exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 923.

Y

Young. — Paraffine, Light and mineral oil Comp. Exposition à Vienne, livr. 398, février, p. 166.

Yvon-Villarceau. — Théorie de l'aberration, etc., livr. 405, septembre, p. 858.

Z

Zenneg. — Son exposition à Vienne, livr. 401, mai, p. 474.

Zinno. — Son exposition à Vienne, livr. 400, avril, p. 318.

Zipperling, Kenler et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 406, octobre, p. 927.

Zœller et **Grete.** — Sur l'emploi du xanthate de potasse contre le Phylloxera, livr. 403, juillet, p. 642. — Sur l'amyloxanthate de potassium, livr. 405, septembre, p. 859.

Zurn (docteur). — L'acide salicylique dans la pratique vétérinaire, livr. 405, septembre, p. 831.

FIN

DES DEUX TABLES DU MONITEUR SCIENTIFIQUE POUR L'ANNÉE 1875.

59778 PARIS. — Typographie et Lithographie de Vve RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE.

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

397e Livraison. JANVIER. Année 1875.

Avis aux Abonnés.

Nous prions nos Abonnés de la France et de l'Étranger de vouloir bien renouveler leur abonnement pour 1875, ou de nous faire savoir qu'ils se refusent de continuer, en nous renvoyant le numéro à notre adresse, avec *leur nom*, et affranchi d'un timbre de 25 centimes. Dr QUESNEVILLE.

SOMMAIRE.

Pages

Académie des sciences.. 7

SÉANCE DU 23 NOVEMBRE 1874. — L'élection d'un Secrétaire perpétuel. — Sur l'acacia gommifère de la Tunisie; par M. Doumet-Adanson. — De la matière sucrée contenue dans les champignons; par M. A. Muntz. — Sur quelques faits relatifs au Phylloxera, à la submersion des vignes et des blés; par M. Grimaud (de Caux). — Boussole circulaire. Note en réponse à M. Muller, etc.............................. 7

SÉANCE DU 30 NOVEMBRE. — M. Dumas communique plusieurs documents relatifs au Phylloxera, que l'on croyait à Prégny, près Genève. — Rapport de M. Francillon sur l'incendie produit à Puteaux par le frottement d'un tissu de laine imprégnée de benzine. — Don posthume de M. Huzard. — Emploi du charbon de cornue dans la distillation de l'acide sulfurique; par M. Raoult. — Influence de l'eau distillée bouillante sur la liqueur de Fehling; par M. D. Loiseau. — Du fer dans l'organisme; par P. Picard. — Nouvelles recherches de septicémie expérimentale; par M. Feltz. — Note de M. Servel sur la naissance et l'évolution des bactéries dans les tissus organiques mis à l'abri du contact de l'air. — Étonnements de M. Balard à ce sujet. — La plante à sel de nitre; par M. Brosset. — M. Pasteur dépose l'ouvrage du docteur Déclat, avec éloges, mais il regrette les personnalités qu'il contient, etc........... 9

SÉANCE DU 7 DÉCEMBRE. — Installation officielle de M. Bertrand. — Sur les essais d'acclimatation des arbres à quinquina à l'île de la Réunion; par M. Vinson. — Application du gaz d'éclairage au pyrophone; par M. F. Kastner. — Mémoire de M. Commaille sur la fermentation visqueuse. — Mort d'un ancien académicien libre, qui avait donné sa démission. — Comète nouvelle. — Transport et inoculation des virus par les mouches; par M. Mégnin. — De la parthénogénèse des vers à soie; par M. Barthélemy, etc., etc.............................. 13

SÉANCE DU 14 DÉCEMBRE. — Des foyers d'origine de la peste de 1858 à 1874; par M. J. de Tholozan. — M. Duchemin adresse une note relative au choix de la pierre

Pages

dure à employer pour la construction des chapes des boussoles de marine. — Détermination de la vitesse de la lumière et de la parallaxe du Soleil; par M. A. Cornu. — Théorie des météores à tourbillons; par M. Cousté. — Sur la substance la plus efficace pour combattre le Phylloxera (suite et fin); par M. Max. Cornu. — Expériences faites avec des agents vénéneux sur des vignes saines; par M. Baudrimont. — Sur l'inconvénient que présente l'emploi des vases en verre de Bohême dans les analyses chimiques; par M. Truchot. — De l'action de l'hydrogène sur le nitrate d'argent; par M. Békétoff. — Désacidification du chloral avant de l'employer en injections; par le docteur Oré. — Comité secret pour le choix d'un académicien libre, etc., etc. 15

Séance du 21 Décembre. — Sur l'oxydation ménagée des carbures d'hydrogène; par M. Berthelot. — Le laboratoire de zoologie expérimentale de Roscoff; par M. Lacaze-Duthiers. — Une famille de requins; par M. de Lesseps. — Élection de M. du Moncel, comme académicien libre. Pourquoi il n'a pas eu l'unanimité des suffrages? — L'ouvrage de M. L. Figuier. — Action du chlore sur le perbromure d'acétylène; par M. E. Bourgoin. — Nouvelle météorite analysée par M. Pisani, etc., etc............ 21

Séance publique annuelle du 28 Décembre. — Distribution des prix pour l'année 1872, page 23. — Distribution des prix pour l'année 1873, page 24. — Réflexions sur les prix donnés. — *Errata* à lire au sujet du prix de physique, où l'on a écrit, page 25, Laussedat, au lieu de Lissajous.. 23

Sur le procédé employé dans les usines royales de Freiberg pour priver l'acide sulfurique de l'arsenic qu'il contient (avec planches); par M. F. Bode.. 26

Sur le dosage du cuivre et de quelques autres métaux par l'électrolyse. Note communiquée par la direction supérieure des mines et usines du Mandsfeld, à Eisleben.. 32

Sur l'application du procédé de dosage des métaux par l'électrolyse à l'analyse des alliages de cuivre et de nickel; par M. Herpin.. 41

Recherches sur les méthodes de dosage de l'acide phosphorique, faites à la station agricole de Halle-sur-Saale; par MM. O. Abesser, W. Jani et M. Mærcker.. 44

Sur les pertes d'acide azotique dans la fabrication de l'acide sulfurique; par M. W. Hasenbach.. 68

Recherches sur la décomposition de quelques sels par l'eau; par M. A. Ditte.. 71

Applications de l'indigo; par M. A. Schultz.. 77

Sur l'essai du carmin d'indigo.. 80

Comptes-rendus des mémoires publiés dans le Bulletin de la Société chimique de Berlin; par M. F. Reverdin.. 81

Sur le chrysène. — Sur les acides sulfoconjugués de la naphtylamine. — Sur la présence de l'alcool allylique parmi les produits de distillation sèche du bois. — Sur quelques combinaisons du sulfure de mercure. — Sur l'alcool méthylique. — Production de l'oxyde d'aluminium. — Préparation de l'acide iodhydrique gazeux. — Action du brome sur l'aldéhyde. — Action des agents réducteurs sur la benzonitraniline et la benzonitrotoluidine. — Produits d'oxydation de l'alcool isobutylique.... 81

Nouveau procédé pour la préparation des matières colorantes bleues directement solubles dans l'eau; par M. de Laire............ 91

Dosage du tannin; par MM. Muntz et Rampacher.. 92

Fixation des couleurs d'aniline; par M. Jacquemin.. 93

M. Chevreul grand-croix.. 94

Correspondance. — Lettre de M. Kalle.. 95

Publications nouvelles.. 95

Erratum.. 96

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 23 novembre 1874. — Observations méridiennes des petites planètes faites à l'Observatoire de Greenwich et à l'Observatoire de Paris; par M. Le Verrier.

— Quelques mots sur la théorie algolichénique; par M. H. A. Weddel.

— C'est dans cette séance que l'on a procédé à l'élection du secrétaire perpétuel dont nous avons fait connaître le résultat dans notre dernière livraison de décembre. C'est, répétons-le pour nos abonnés nouveaux, M. Bertrand qui a été nommé par 33 suffrages sur 49 votants. Cette élection a été accueillie avec plaisir par la plupart des savants, mais elle a eu aussi l'honneur de déplaire à quelques autres.

— Note sur l'acacia gommifère de la Tunisie; par M. Doumet-Adanson. — De retour d'un voyage d'exploration dans le sud de la Tunisie, l'auteur, en attendant la communication qu'il doit faire de l'ensemble de ses résultats botaniques, annonce qu'il ne parlera aujourd'hui que de la constatation de l'acacia gommifère, vaguement indiqué dans la région de Gafsa, et sur lequel on n'avait, jusque-là, pu se procurer aucune donnée certaine.

L'arbre occupe, dans la plaine dite du Thala, nom donné lui même à l'acacia, un espace d'environ 30 kilomètres de longueur sur 12 de largeur.

Les gommiers ne constituent pas, à proprement parler, une véritable forêt; ce sont plutôt les restes d'une ancienne forêt décimée par des causes diverses, au nombre desquelles il faut compter les dévastations de la main de l'homme, les Arabes ayant la déplorable habitude de sacrifier les plus beaux de ces arbres, soit pour leurs usages domestiques ou autres.

Espérons que, dorénavant, l'exploitation de la gomme, qui était abandonnée, devant se faire à l'avenir pour le compte du gouvernement, des mesures de protection seront prises pour régénérer, ou tout au moins pour conserver les 20 à 30,000 pieds d'acacia qui existent encore au Thala.

Les gommiers ne dépassent pas une hauteur de 7 à 8 mètres. Leur tronc, recouvert d'une écorce rugueuse, se divise en plusieurs grosses branches à la hauteur d'environ 1 à 2 mètres; d'après les mesures que j'ai pu prendre, il atteint des proportions qui vont jusqu'à 3m.70 de circonférence. Leur tête, élargie et extrêmement rameuse, offre généralement une forme arrondie, plus large que haute, et presque tubulaire à la partie supérieure.

La gomme, très-rare à l'époque où je me trouvais au Thala, par suite, me dirent les indigènes, des pluies et des rosées de l'hiver qui la dissolvent, coule des cicatrices du tronc et des grosses branches.

La spontanéité de l'acacia dans la plaine de la Thala ne me paraît pas douteuse.

De la comparaison de mes échantillons avec ceux des herbiers et de l'étude attentive des descriptions et des figures publiées par les auteurs, il résulte que l'acacia de Tunisie doit être rapporté à l'*A. tortilis*, Hayne, dont l'aire géographique comprend l'Arabie, l'Egypte, la Nubie et le Sénégal.

— Sur les nouveaux perfectionnements apportés aux machines magnéto-électriques. Note de M. Z.-T. Gramme, présentée par M. Breguet.

— De la matière sucrée contenue dans les champignons; par M. A. Muntz. — « Dans de précédentes recherches j'ai établi que les champignons supérieurs contiennent, dans leurs tissus, de la matière sucrée, sous forme de mannite, de tréhalose ou d'un glucose d'espèce indéterminée.

Le rôle de la matière sucrée dans la vie des plantes est des plus importants; c'est la forme par laquelle passe le plus ordinairement le carbone, tant pour s'approcher que pour s'éloigner du maximum d'organisation; tout ce qui peut éclairer l'histoire de ces corps se rattache donc aux fonctions les plus intimes des végétaux. Cette considération m'a engagé à examiner, sous ce point de vue, les champignons inférieurs qui jouent le rôle de ferments et de moisissures. Dans les ferments proprement dits, tels que la levûre de bière, je n'ai pas pu constater les matières sucrées caractéristiques des champignons, la mannite et le tréhalose,

soit qu'ils n'en continssent réellement pas, soit que la grande quantité de matières solubles qu'ils fournissent n'ait pas permis d'isoler ces sucres, perdus dans la masse des produits dont la séparation est presque impossible.

Les moisissures, au contraire, ont donné des résultats d'une grande netteté. Le *Penicillium glaucum*, cultivé sur des solutions d'amidon, de sucre interverti, d'acide tartrique, de gélatine, auxquelles on avait ajouté les éléments minéraux nécessaires, contenait constamment dans ses tissus des quantités très-appréciables de mannite, qu'on pouvait en extraire par l'alcool bouillant, après une dessiccation préalable.

La production de mannite aux dépens des éléments de l'acide tartrique mérite d'attirer l'attention. En effet, la constitution de ces deux corps est très-différente; la molécule d'acide tartrique est plus simple, et contient une quantité moindre d'équivalents de carbone; c'est donc une véritable synthèse qu'accomplit le *Penicillium*, accessoirement à sa fonction principale qui est une combustion complète inverse de la fonction synthétique, plus spécialement propre aux végétaux à chlorophylle.

Le *Mucor mucedo*, cultivé sur du crottin de cheval, sur des haricots pourris, sur des graines de colza en voie de germination, et traité également par l'alcool bouillant, a donné du tréhalose sans mélange de mannite. La facilité avec laquelle ces deux sucres cristallisent en a permis la détermination certaine. Sous le point de vue de la présence des matières sucrées dans leur organisme, les moisissures rentrent donc dans le cas des champignons supérieurs.

Les myxomycètes sont des êtres singuliers dont les affinités sont loin d'être nettement déterminées. En effet, certains auteurs, et parmi les plus autorisés, comme M. du Barry, en font une classe à part, intermédiaire entre les animaux et les végétaux; d'autres botanistes les placent, quoique avec hésitation, parmi les champignons. Il n'était pas sans intérêt de rechercher quel sucre contiennent ces organismes.

L'*Æthalium septicum*, vulgairement appelé fleur de tan, est le plus connu parmi eux; il forme à la surface du tan humide des plaques épaisses, d'un jaune vif, constitué par un protoplasma nu, et offrant ainsi le curieux exemple d'un être sans cellule ni tissu. Au bout de quelques jours, cette masse se transforme en une poudre brune, formée par des spores analogues à ceux des champignons. Braconnot (1) a fait l'analyse immédiate de l'*Æthalium*; il y a trouvé plus de 20 pour 100 de sels calcaires, une matière adipeuse jaune, etc.; il n'y signale pas de matière sucrée. En le traitant par l'alcool bouillant, j'ai obtenu une abondante cristallisation de tréhalose.

La présence du tréhalose dans les myxomycètes les rapproche des champignons, si la composition immédiate peut constituer un argument quand il s'agit de classification.

Dans une prochaine Note je traiterai de la respiration des champignons en présence et en l'absence de l'air, et de la fermentation alcoolique, qui se produit dans leurs cellules lorsqu'ils sont soustraits à l'action de l'oxygène. »

— M. Mouillefert rend compte des expériences qu'il continue de faire sur les vignes et le Phylloxera avec le sulfocarbonate de potasse. Il s'est appliqué à varier le titre de la solution de sulfocarbonate afin de savoir à quel degré de concentration il faudra l'employer.

— Suite du mémoire de M. Max Cornu sur la recherche de la substance la plus efficace pour combattre le Phylloxera.

— Expériences faites sur des rameaux de vigne immergés dans de l'eau contenant divers produits en dissolution (deuxième partie); par M. A. Baudrimont.

— Sur quelques faits relatifs au Phylloxera, à la submersion des vignes et des blés; application du procédé de M. Naudin aux vignes qu'on ne peut pas submerger; par M. Grimaud (de Caux). — L'auteur qui vient de faire un voyage dans les vignes phylloxérées rend compte de ce qu'il a vu. Voici ce qu'il rapporte au sujet de la submersion des vignes. « Les faits s'accumulent pour démontrer que, partout où la submersion des vignes est praticable, le succès est certain et se traduit par une récolte abondante et d'excellents produits. J'ai vu les résultats obtenus au Puy-Sainte-Reparade (Bouches du Rhône) par M. Nicollas; ces résultats ont dépassé de beaucoup les espérances.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 1re série, t. LXXX, p. 283.

Voici maintenant d'autres côtés de la question. Des expériences ont été faites pour savoir combien de temps le Phylloxera peut résister à l'immersion. M. Masson, de Courthezon (Vaucluse), a pris trente souches dont les racines étaient couvertes de Phylloxeras; il les a replantées de suite, avec beaucoup de soin, dans trente vases qu'il a submergés dans un bassin d'eau courante, en ayant soin de fermer toute issue à cette eau. Il a laissé ces trente vases pendant dix jours sans y toucher. Le onzième jour il a dépoté un premier vase; les Phylloxeras avaient résisté. Il a continué ainsi, dépotant un vase chaque jour et examinant les souches à la loupe. Ce n'est qu'au dépotage du trentième vase qu'il a trouvé l'insecte asphyxié; d'où il faudrait conclure qu'il faut laisser la vigne sous l'eau pendant quarante jours pour obtenir un succès complet.

— M. Gagnet appelle l'attention de l'Académie sur un incendie qui s'est produit à Puteaux dans une teinturerie, et qui paraît dû au frottement d'un tissu de laine qu'on dégraissait avec la benzine.

Plusieurs membres, ne comprenant pas la possibilité de cet accident, le mettent en doute.

— Sur la stabilité de l'équilibre d'un corps pesant posé sur un appui courbe. Note de M. C. Jordan, présentée par M. Puiseux.

— Influence de la température sur le coefficient d'écoulement capillaire des liquides. Mémoire de M. A. Guerout, présenté par M. Becquerel.

— Sur le produit d'addition du propylène à l'acide hypochloreux; par M. L. Henry.

Sur les Actinies des côtes océaniques de France. Note de M. P. Fischer, présentée par M. P. Gervais.

— Sur l'hétéroplastie. Note de M. B. Anger, présentée par M. Larrey.

— Nouvelles recherches sur l'organogénie du *lophospermum erubens*. Note de M. Frémineau, présentée par M. Chatin.

— M. E. Duchemin adresse une nouvelle note concernant l'invention de la boussole circulaire. L'auteur fait observer que la lettre de La Hire, insérée au *Mercure galant* de 1687, et citée récemment par M. E. Muller, mentionne la construction d'une boussole formée, non pas d'un anneau d'acier, mais d'un *fil d'acier*. La Hire ajoute d'ailleurs : « Si les pôles de la vertu de l'aimant changent sur la pierre d'aimant de la même manière qu'ils font sur la terre, il semble que la même chose doit arriver à cet anneau; » et plus loin, à propos de la mobilité attribuée aux pôles : « A moins que ces sortes de nouveautés ne tombent dans les mains de personnes qui aient un grand amour pour l'avancement des sciences, on ne peut espérer d'en rien apprendre de certain. » Voir pour plus de détails notre numéro de décembre, pages 1086 et 1087.

— M. le général Morin, d'une part, et M. Dupuy de Lôme présentent l'un la *Revue d'Artillerie* et l'autre le *Mémorial de l'artillerie de la marine*.

Séance du 30 novembre. — Note sur deux propriétés de la courbe balistique, quel que soit l'exposant de la puissance de la vitesse à laquelle est proportionnelle la résistance du milieu; par M. H. Resal.

— De la théorie carpellaire d'après les liliacées (suite) ; par M. A. Trécul.

— Sur la distribution des bandes dans les spectres primaires; note de M. G. Salet, présentée par M. Dumas.

— Sur le mécanisme de la dissolution intra-stomacale des concrétions gastriques des écrevisses; par M. S. Chantran.

— M. Dumas communique plusieurs documents relatifs à l'annonce récente de l'apparition du Phylloxera, à Pregny, près Genève. Une lettre de M. Schnetzler, l'un des hauts commissaires de la Confédération chargés spécialement d'ordonner et de faire pratiquer les mesures préventives ou répressives nécessaires pour garantir les vignobles suisses contre l'invasion du Phylloxera, démontre que cet insecte n'a jamais paru à Cully, et que les ceps qui se sont montrés malades avaient leurs racines attaquées par un champignon.

D'autre part, M. Schnetzler et M. Maxime Cornu, qui ont inspecté les vignes soupçonnées avec beaucoup de soin, écrivent ce qui suit. « Nous avons constaté non-seulement l'absence actuelle du Phylloxera, mais l'aspect et la nature des radicelles nous ont prouvé que l'insecte

dévastateur n'y a jamais existé. M. Cornu a pu constater que la cause immédiate de l'état morbide de ces vignes est un mycélium de champignons déjà décrit en 1870, par M. Schnetzler.

— Plusieurs autres communications relatives au Phylloxera sont encore adressées à l'Académie.

— Note relative à la communication faite dans la dernière séance, par M. Gagnet, sur un incendie qui s'est produit à Puteaux. — M. Francillon, qui a bien voulu, à la demande de l'Académie, les recueillir sur les lieux, adresse de nouveaux renseignements au sujet de l'incendie produit, à Puteaux, par le frottement d'un tissu de laine imprégnée de benzine.

« L'opération a consisté à mettre la pièce d'étoffe dans un bain de benzine, par immersions successives de 6 mètres; cette longueur de 6 mètres étant bien imprégnée, on a fait des frictions avec les mains sur les parties tachées, puis on levait sur une cheville fixée au-dessus de la bassine; on introduisait dans celle-ci un nouveau métrage d'étoffe, et ainsi de suite. M. Tisselin, propriétaire de la teinturerie où le sinistre a eu lieu, déclare que chaque fois, au moment du levage et déployage de l'étoffe, il se produisait un fort pétillement, sensible aux mains et à la figure.

L'opération a continué ainsi, et c'est à la fin, paraît-il, au moment d'un des derniers lavages, qu'une inflammation subite a eu lieu. »

— M. Dumas annonce qu'un don posthume d'une grande importance vient d'être fait à l'Académie. Il s'agit d'une collection considérable de mémoires et de portraits recueillis par un ancien membre de l'Académie des sciences, M. Jean-Baptiste Huzard, et transmise par son fils. M. Huzard, décédé en 1838, avait réuni les travaux des savants, membres de l'Académie, ou qui n'en faisaient pas encore partie, recueilli des notes biographiques, etc., en un mot tous documents inédits et n'ayant jamais été encore imprimés dans les mémoires de l'ancienne Académie. Ces manuscrits précieux embrassent un espace de temps considérable; ils vont de la fondation de l'Académie actuelle en 1795 à 1838; ils forment 280 volumes in-4° qui comprennent 8,164 pièces, 1,692 planches, 375 lettres autographes et 372 portraits.

La lettre de Me veuve Huzard, qui annonce ce présent de son fils, sera renvoyée à la commission administrative pour régulariser ce don précieux, qui contribuera à faciliter les travaux de ses membres. Des mesures seront prises pour donner toute satisfaction aux vœux du donateur.

— Sur la chaleur dégagée par la combinaison de l'hydrogène avec les métaux; par M. J. Moutier.

— Orbite, période de révolution et masse de l'étoile double 70 *p Ophiuchus.* Note de M. C. Flammarion présentée par M. Faye.

— Observations de la lumière zodiacale à Toulouse, les 16, 21, 23 septembre; 9, 10, 11 octobre; 10, 12 novembre 1874. Note de M. Gruey, présentée par M. Puiseux.

— Lois de la double réflexion intérieure dans les cristaux biréfringents uni-axes. Note de M. Abria.

— Recherches sur la décomposition de quelques sels par l'eau. Troisième note de M. A. Ditte. — Nous joignons cette note aux deux premières.

— Sur le produit d'addition du propylène à l'acide hypochloreux; par M. L. Henry. Deuxième mémoire.

— Emploi du charbon de cornue dans la distillation de l'acide sulfurique; par M. F. R. Raoult.

« La distillation de l'acide sulfurique dans une cornue de verre est une opération toujours dangereuse. Malgré le chauffage latéral et l'introduction des fils de platine, il se produit parfois des soubresauts assez violents pour lancer au dehors le liquide bouillant, et briser ainsi soit le col de la cornue, soit le fond du récipient.

Je suis parvenu à éviter complétement les soubresauts et à obtenir une ébullition parfaitement régulière, en introduisant dans l'acide sulfurique quelques fragments de *charbon de cornue*. La condensation des vapeurs se fait comme à l'ordinaire, et la distillation marche avec une rapidité remarquable.

Les fragments de charbon de cornue (qu'il convient de prendre très-denses) sont à peine

attaqués dans cette opération, et les mêmes peuvent servir à un très-grand nombre de distillations successives. En voici la preuve : trois morceaux de charbon, pesant ensemble 4gr.567, ont été soumis à l'action de l'acide sulfurique bouillant pendant huit heures; après cela, ils pesaient encore 4gr.501 ; ils n'avaient, par conséquent, perdu que 0gr.066. Ils paraissaient d'ailleurs avoir conservé leur forme et leur volume.

Le charbon de cornue soumis à ce traitement devient, à la longue, *traçant* comme la plombagine; peut-être, dans cet état, est-il susceptible de recevoir quelques applications.

Pour toute impureté, le liquide distillé par ce moyen ne renferme, par litre, que 20 centimètres cubes environ de gaz acide sulfureux. Il serait aisé de l'en débarrasser au moyen d'un courant d'air sec; mais très-généralement cela n'est pas utile. »

— Influence de l'eau distillée bouillante sur la liqueur de Fehling. Note de MM. E. Boivin et D. Loiseau. — Nous avons souvent constaté que la liqueur de Fehling, très-étendue d'*eau distillée*, fournit à l'ébullition un dépôt d'oxyde de cuivre, en même temps que la couleur bleue du liquide disparaît plus ou moins complétement.

Le même phénomène de décoloration n'a pas lieu quand on substitue l'*eau de Seine* à l'eau distillée.

Quant à la cause qui produit ou empêche la décoloration de la liqueur cupro-potassique, selon qu'on l'étend d'eau distillée ou d'eau de Seine, nous avons pensé qu'elle pourrait se rattacher aux phénomènes de dissociation découverts par M. Henri Sainte-Claire-Deville. La décoloration de la liqueur cupro-potassique serait alors due à une dissociation du tartrate cupro-potassique sous l'influence de l'eau pure bouillante.

La cause qui produit la décoloration de liqueur de Fehling peut-être paralysée par une très faible quantité d'un sel calcaire. Nous nous sommes assurés que le même résultat est atteint avec des dissolutions de divers sels tels que ceux de chlorure de baryum, chlorure de sodium, chlorhydrate d'ammoniaque, nitrate d'ammoniaque, tartrate neutre de potasse, mais à des doses différentes.

Si l'on décolore un certain volume de liqueur de tartrate cupro-potassique, 20 centimètres cubes par exemple, dilués avec 1 litre d'eau distillée, la coloration reparaît si l'on concentre le liquide de façon à le ramener à 20 centimètres cubes.

En résumé, une eau *distillée pure*, à laquelle on ajoute 20 centimètres cubes de liqueur Fehling par litre, occasionne la décoloration de cette liqueur après quelques minutes d'ébullition; mais, dans les mêmes circonstances, l'*eau pure* ne produit aucune décoloration si on lui ajoute préalablement certains corps solubles.

La constatation de ces faits permet de pratiquer sûrement la méthode Barreswill pour doser de petites quantités de sucre incristallisable, alors même que l'on n'a à sa disposition que des eaux très-pures.

— Du fer dans l'organisme. Note de M. P. Picard, présentée par M. Cl. Bernard. — Nous empruntons au compte-rendu de M. de Parville l'analyse qu'a faite M. C. Bernard de ce mémoire et les observations auxquelles il a donné lieu.

« M. Claude Bernard analyse brièvement, au nom de son préparateur au Collége de France, M. Picard, de nouvelles recherches sur le fer dans l'organisme.

On sait qu'il existe du fer dans le sang. On admet en moyenne 54 milligrammes par 100 grammes chez l'homme. Cette dose varie un peu chez les animaux. Chez le bœuf, c'est 59 milligrammes; chez le porc, 39; l'oie, 37; le dinde, 33; le canard, 34; la grenouille, 42.

Dans l'organisme, c'est le sang qui est le plus riche en fer. Les muscles en renferment moins. Voici quelques chiffres bons à indiquer :

Quantité de fer pour 100 grammes. Chair de bœuf, 5 milligr. Chair de veau, 3. Chair de poisson. 2. Lait de vache 2. Œufs de poule, 6. Colimaçons, 4. Pain blanc de froment, 5. Haricots blancs, 7. Lentilles, 8. Pommes de terre, 2.

Vin rouge de Beaujolais, 10. Vin blanc d'Alsace, 8. Bière, 4. Eau de Seine à Bercy, 0,4. Eau de la Dhuys, 1. Eau de mer à Nice, 7.

Comme on le voit, il y a du fer à peu près dans tout; il est introduit par nos aliments, et nos aliments le prennent au sol.

Dans ses recherches, M. Picard établit :

1° Que la quantité de fer renfermée dans le sang est constamment variable; elle dépend des conditions physiologiques dans lesquelles on se trouve. Les analyses faites sur un chien ont donné les résultats suivants à plusieurs heures de distance : pour 100 centimètres cubes, la proportion a varié comme il suit : 92 milligr., 65, 56 et 41 ; elle peut donc augmenter du simple au double;

2° La quantité de fer est en relation constante avec le pouvoir respiratoire; en d'autres termes, le sujet absorbe d'autant plus d'oxygène que son sang est plus riche en fer. La variation en oxygène est de $^1/_2$ environ pour une variation de 1 en fer; pour 1 centigr. fer, c'est $^1/_2$ centigr. oxygène;

3° Enfin nous venons de dire que c'est le sang qui est de tout l'organisme la partie la plus riche en fer. M. Picard a trouvé une exception. C'est la rate qui est la plus riche en fer. Alors que la proportion la plus grande pour le sang d'un chien ne dépasse pas 92 millièmes, la proportion pour la rate atteint 240 et même 340 millièmes.

Cette grande quantité de fer contenue dans la rate est curieuse et éclairera peut-être le rôle si peu connu de cet organe.

M. Milne-Edwards. M. Picard n'a pas, en même temps qu'il étudiait les variations du fer, examiné les variations du nombre des globules sanguins. Il semble qu'il y ait proportionnalité,

M. Claude Bernard. Oui, il y a, en effet, un rapport très-net : le fer apparaît en quantité d'autant plus grande que le nombre des globules est plus grand, et réciproquement.

Je n'ai pas parlé des globules, parce qu'à côté de M. Picard travaille M. Malassez, qui a déjà donné ici un mémoire sur la numération des globules. Les recherches de ces deux jeunes savants se complètent l'une par l'autre. On présentera prochainement un mémoire de M. Malassez relatif aux globules. Il sera conforme aux prévisions de M. Milne-Edwards. »

— M. Charles Robin dépose sur le bureau, au nom de M. Feltz, le résultat de nouvelles recherches de septicémie expérimentale. L'auteur a constaté que le sang septicémique transmettait l'infection beaucoup plus rapidement que du sang pris sur un animal sain et qui avait commencé à se putréfier. On entend, comme on sait, par sang septicémique du sang pris sur un malade atteint d'infection purulente, de variole, de fièvre puerpuérale, etc. Il ressort donc des expériences de M. Feltz que ce sang est plus actif pour communiquer des propriétés infectieuses que le sang qui n'est que putréfié; en d'autres termes, le sang septicémique ne saurait être sous ce rapport confondu avec du sang en putréfaction.

— M. Balard présente une note de M. A. Servel, sur la naissance et l'évolution des bactéries dans les tissus organiques mis à l'abri du contact de l'air. — « L'intérêt qui s'attache aujourd'hui à la démonstration de la naissance et de l'évolution des bactéries dans les tissus organiques, mis à l'abri des germes de l'air, m'engage à présenter une expérience affirmative à cet égard. Elle ne demande aucune installation spéciale pour manifester les résultats fournis par les expériences antérieures de MM. Béchamp et Estor en 1868, de M. Onimus en 1874 et de M. Tiegel à la même époque : il reste d'ailleurs aux professeurs de Montpellier le mérite d'avoir, les premiers, démontré qu'il existe, dans les cellules, des granulations analogues aux microphytes ferments, des microzymas, qui survivent à la mort de ces éléments, et peuvent évoluer sous des formes nouvelles. »

Le corps employé par M. Servel est l'acide chromique; cet acide jouit de la propriété de tuer les germes et de conserver les substances. On a décapité des cobayes et au moment même ou la section avait lieu, la tête était plongée dans une dissolution d'acide chromique. Malgré ces précautions et bien qu'il n'y eût pas de contact avec l'atmosphère, on a trouvé dans le cerveau des bactéries.

— M. Balard, en présentant la note de M. Servel, ne peut s'empêcher de rappeler qu'il a vu récemment encore dans le laboratoire de M. Pasteur, des ballons contenant, depuis onze ans, du sang retiré directement des organes d'un animal vivant. Ce sang, depuis cette époque, se conserve dans des vases effilés ouverts et dans lesquels dès lors l'air peut se renouveler, sans qu'il se manifeste de fermentation putride ou qu'on y observe des bactéries.

Le sang conservé par M. Pasteur, observerons-nous à M. Balard, a probablement les

mêmes vertus que celui de Saint-Janvier que de bons moines montrent tous les ans à Naples, lors de la fête de ce grand saint.

Quoi qu'en dise M. Balard, les théories excentriques de M. Pasteur perdent tous les jours du terrain, on en revient, et M. Pasteur lui-même, depuis sa discussion à l'Académie de médecine au sujet des urines ammoniacales, depuis les défis que lui a portés M. Collin, n'est plus aussi affirmatif et se renferme dans un silence prudent.

— M. Phipson envoie l'analyse d'une concrétion pierreuse, expulsée pendant un accès de toux par une dame d'une cinquantaine d'années. — Cette concrétion consistait en oxyde xanthique, acide urique (traces), oxalate de chaux et phosphate de chaux,

— Sur quelques passages de Stan. Bell, d'où l'on peut conclure que *l'Amaranthus blitum* est cultivé en Circassie, pour le nitre qu'il contient. Extrait d'une lettre de M. Brosset. — « A la page 135 du tome I (*Journal d'une résidence en Circassie*, Paris, 1841, 2 vol. in-8°, par S. Bell), Bell dit avoir trouvé à Pchat, sur la côte nord-est de la mer Noire, des champs plantés « en *tabac* et en *herbe à salpêtre.* »

Il dit, page 141, qu'on lui a montré dans un autre village, pour la première fois, « la plante dont on fait un *succédané du salpêtre*, cultivée à cet effet dans un jardin.

Enfin, tome II, p. 44, il mentionne, comme cultivée aux environs du fort Satché, sur la même côte, non loin de Gagra, « la *plante à nitre*, que je crois être une espèce particulière d'amarante.

C'est là bien probablement *l'Amaranthus blitum* dont M. Boutin a entretenu l'Académie. »

— Note sur l'abaissement et l'exhaussement naturels des lacs ; par M. Dausse ;

— La flûte composée, à l'âge du renne; par M. Ed. Piette.

— M. Pasteur dépose sur le bureau de l'Académie avec beaucoup d'éloges le traité sur l'acide phénique du Dr Déclat. Il regrette seulement les personnalités dont il a cru devoir émailler cet excellent livre. Nous avons aussi regretté ces *illustrations* inutiles et pensons que le docteur Déclat a perdu là l'occasion d'obtenir un prix de l'Académie. Espérons qu'une nouvelle édition expurgée enlèvera la timbale au prochain concours.

Séance du 7 décembre. — M. le Ministre de l'Instruction publique adresse l'ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection que l'Académie a faite de M. J. Bertrand, pour remplir la place de Secrétaire perpétuel pour les sciences mathématiques, devenue vacante par le décès de M. Élie de Beaumont.

Il est donné lecture de ce décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. J. Bertrand prend place au bureau de l'Académie. Il entre de suite en fonctions et commence par remercier ses collègues de l'honneur qui lui a été fait. — Affreuse grimace de l'abbé Moigno qui avait combattu cette élection et qui en félicite maintenant l'Académie.

— Mémoire sur les actions produites par le concours simultané des courants d'une pile et des courants électro-capillaires; par M. Becquerel.

— Autre mémoire sur l'intervention des forces physico-chimiques dans les phénomènes de la vie ; par M. Becquerel.

— De la théorie carpellaire d'après des liliacées ; par M. A. Trécul.

— L'Académie procède au choix d'une Commission qui sera chargée de présenter un membre dans la section des Académiciens libres, pour remplacer M. Roulin.

— Sur la vessie natatoire au point de vue de la station et de la locomotion; par M. A. Moreau (suite).

— Note sur le magnétisme; par M. J. Gaugain.

— Sur les essais d'acclimatation des arbres à quinquina à l'île de la Réunion ; par M. Vinson. — Dans le mémoire qu'il adresse aujourd'hui à l'Académie par l'entremise du général Morin, le docteur Vinson rappelle d'abord comment de premières graines envoyées par MM. Decaisne et Morin, semées près du littoral, puis transplantées à des attitudes de 700 à 800 mètres, ont immédiatement fourni des sujets de la plus belle venue. Dans l'espace de quatre années, une bouture provenant des premiers plants était devenue un arbre de 6 mètres de haut. Les Cinchonas ainsi obtenus ont donné des fleurs et des graines fécondes,

et produit des écorces dont plusieurs échantillons ainsi que des feuilles accompagnent le mémoire.

Encouragé par le succès, le docteur Vinson a entrepris une culture en grand, qui possède aujourd'hui plus de trois cents arbres, sur lesquels cent cinquante environ n'ont pas moins de 3 mètres de haut.

Des échantillons d'écorces prélevés sur des sujets encore trop jeunes pour avoir atteint leur développement ont donné, par des analyses faites au Conservatoire des Arts et Métiers, pour le *Cinchona officinalis,* après huit ans au plus de semis :

Quinine....................	14.3	sur 1000 d'écorce,
Cinchonine.................	0.5	

tandis que les arbres à l'état normal fournissent, en quinine, de 15 à 25 grammes sur 1000 d'écorce.

Les Cinchonas sont exposés à l'île de la Réunion aux attaques de l'énorme chenille appelée *Deilephila Nerii ;* mais il est facile de les en délivrer par une surveillance active.

M. van Gorkom, directeur des cultures hollandaises à Java, a mis, à diverses reprises, la plus grande complaisance à envoyer à M. Ed. Morin des graines parfaites de diverses variétés de Cinchonas, parmi lesquelles on a particulièrement cherché à propager celle qui est connue sous le nom de *Cinchona calysaya.*

Les tentatives poursuivies avec persévérance depuis 1866 à l'île de la Réunion par de simples particuliers, au nombre desquels il convient de compter aussi M. Joseph Wickers, seraient bien dignes des encouragements du Gouvernement, et les auteurs en soumettent l'appréciation au jugement de l'Académie.

— Sur les uréides de l'acide pyruvique, synthèse d'un homologue de l'allantoïne. Deuxième note de M. E. Grimaux.

— Application du gaz d'éclairage au pyrophone; par M. F. Kastner. — « Après avoir fait un très-grand nombre d'expériences sur les flammes chantantes, en adoptant l'hydrogène comme gaz combustible, j'ai démontré le principe d'acoustique suivant :

Si, dans un tube de verre ou d'autre matière, on introduit deux ou plusieurs flammes isolées, de grandeur convenable, et si on les place au tiers de la longueur du tube, comptée à partir de la base inférieure, ces flammes vibrent à l'unisson. Le phénomène continue de se produire tant que les flammes restent écartées; mais le son cesse aussitôt que les flammes sont mises au contact.

J'ai construit, comme application de ce principe de physique, un appareil musical nouveau, auquel j'ai donné le nom de pyrophone. »

L'hydrogène employé par l'auteur offrant certains inconvénients, il vient, après plus d'une année de tâtonnements, de le remplacer avec succès par le gaz courant d'éclairage, qu'il est toujours facile de se procurer. Suit le procédé qu'il emploie pour empêcher que le carbone de son gaz empêche la vibration de se produire.

— Quelques observations à propos des espèces du genre Phylloxera. Note de M. Signoret.

— Méthode suivie pour la recherche de la substance la plus efficace pour combattre le Phylloxera (suite); par M. Max. Cornu.

— Un grand nombre de mémoires importants sont envoyés sur différents sujets. Le *Compte-rendu* n'en mentionne que le titre.

Parmi tous ces mémoires, nous en connaissons un d'une grande valeur et qui a pris à l'auteur plus de deux années de travail, c'est celui de M. Commaille adressé à M. Fremy pour qu'il le prenne sous sa protection. Or, voici ce que M. Fremy fait dire de ce mémoire dans le *Compte-rendu.*

« M. Commaille adresse, par l'entremise de M. Fremy, un mémoire relatif à la fermentation visqueuse. » On voit que c'est un enterrement de cinquième classe. Il est vrai que M. Fremy président a nommé pour examiner ce travail une grande Commission qui se composera de MM. Pasteur, Fremy, Trécul, Berthelot. Si M. Commaille entend jamais parler un jour de son mémoire à l'Académie, il aura de la chance.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte douloureuse que les Sciences

viennent de faire dans la personne de M. le comte Jaubert, décédé à Montpellier le 5 décembre.

Voici ce que M. S. Meunier rappelle de ce savant : « On sait que, membre de l'Institut au titre des académiciens libres, et mécontent des droits accordés à cette catégorie d'immortels, il donna sa démission et se sépara du « premier corps savant du monde ». On sait aussi que tout récemment, c'est à sa demande que fut créée au Muséum la chaire de Botanique, confiée à M. Bureau. »

— Dépêche de M. Stéphan, directeur de l'Observatoire de Marseille (communiquée par M. Le Verrier).

« Comète nouvelle trouvée dans la nuit du 6 au 7 décembre, par M. Borrelly, à $16^h 0^m$. Ascension droite : $15^h 59^m 45^s$. Distance polaire : $53° 0' 53''$. Assez brillante. Diamètre : 3 minutes. Mouvement vers nord-nord-est. »

— Occultation de Vénus, éclipse de soleil et éclipse de lune, observées pendant le mois d'octobre à Paris. Note de M. C. Flammarion, présentée par M. Faye.

— Résolution de l'équation du troisième degré, à l'aide d'un système articulé. Note de M. Saint-Loup.

— Sur deux lois simples de la résistance vive des solides ; par M. J. Boussinesq. Note présentée par M. de Saint-Venant.

— Détermination des relations analytiques qui existent entre les éléments de courbure des deux nappes de la développée d'une surface ; par M. A. Mannheim.

— Sur les solutions d'alun de chrome. Note de M. D. Gernez, présentée par M. Pasteur. Article de controverse scientifique contre M. Lecoq de Boisbaudran.

— Sur les transformations du persulfocyanogène. Note de M. J. Ponomareff, présentée par M. H. Sainte-Claire-Deville.

— Du transport et de l'inoculation des virus, charbonneux et autres, par les mouches. Note de M. J.-P. Mégnin, présentée par M. Ch. Robin. — L'auteur regarde comme démontré que certaines mouches buveuses de sang et à trompe rigide et pénétrante comme les *stomoxes*, les *simulies*, les *glossines*, peuvent être, à l'occasion, des agents de transmission de certaines maladies virulentes, entre autres du charbon.

— M. A. Barthélemy appelle l'attention de l'Académie sur la constatation de la parthénogénèse chez les vers à soie.

Des faits établissant la production d'œufs fertiles par des femelles vierges de *Bombyx mori* et de quelques autres lépidoptères avaient été signalés, en 1859, par M. Barthélemy. De nouveaux faits viennent d'être signalés par M. de Sieboldt. M. Barthelemy se demande si ces faits ne pourraient pas offrir quelque liaison avec le développement des maladies qui ravagent les magnaneries.

— M. Daubrée fait hommage à l'Académie, au nom de l'auteur, M. Ernest Favre, d'un ouvrage intitulé : *Recherches géologiques sur la partie centrale du Caucase.*

Séance du 14 décembre. — Le président de l'Institut prie l'Académie de vouloir bien désigner celui de ses membres qui devra la représenter, comme lecteur, dans la première séance trimestrielle de l'année 1875, qui doit avoir lieu le mercredi 6 janvier.

— M. Lacaze-Duthiers offre à l'Académie les deux premiers volumes de ses *Archives de zoologie expérimentale*. Ayant trouvé en M. Reinwald un éditeur capable de l'aider dans cette publication onéreuse, elle ne souffrira plus de retards ; le troisième volume sera bientôt terminé, et le quatrième va commencer.

— Des foyers d'origine de la peste de 1858 à 1874 ; épidémicité et contagion de ce fléau ; par le docteur J. de Tholozan. — Après avoir rappelé les différentes pestes qui se sont manifestées dans ces derniers temps d'une manière tout à fait spontanée et ont disparu après avoir fait un certain nombre de victimes, l'auteur arrive à la dernière explosion qui vient d'éclater au commencement de cette année en Mésopotamie. « C'est encore, dit-il, sur des Arabes nomades que le mal prit naissance cette fois. Les eaux de l'Euphrate étaient hautes et il était tombé beaucoup de pluie. La population n'avait pas souffert de privations ; seulement le typhus, en 1872, avait sévi dans plusieurs villes voisines. La contagion porta la

peste, dit-on, du sud au nord jusqu'aux villes de Divanieh ; elle s'éteignit à Hillé et à Nedjef. Comme dans toutes les épidémies antérieures de la Mésopotamie, dont j'ai publié l'histoire, le mal cessa dès le début des fortes chaleurs. D'où venait cette peste ? Je tiens des médecins envoyés par le gouvernement turc en inspection sur les lieux qu'il ne peut y avoir de doute à cet égard : elle a pris naissance sur place, comme celle de 1867. Et du reste, d'où pourrait-elle être venue, puisque la peste n'existait plus que dans le Kurdistan depuis la fin de l'été 1871, et que les localités infectées cette année n'ont eu, ni pendant, ni après l'épidémie, aucune communication avec les tribus arabes attaquées en 1874, le long de l'Euphrate, ni avec la ville de Divanieh, le premier grand centre de population qui fut atteint après ?

Le dernier foyer, tout aussi indépendant et tout aussi spontané que les quatre précédents, appartient aussi à l'année 1874. Il s'est développé au printemps, comme celui de 1858, près de Benghazi, sur des Arabes nomades, après une fin d'hiver exceptionnellement froid et humide pour les contrées du littoral sud-est de la Méditerranée ; à l'heure actuelle, il n'est pas encore éteint.

Les anciens nous ont légué, pour résumer l'expérience des siècles passés, les mots d'*épidémie* et de *contagion*. La science moderne doit les accepter tous deux, parce qu'ils représentent deux grandes conditions bien distinctes du développement des maladies populaires. Les locutions usitées il y a plus de deux mille ans correspondent encore aux besoins et aux faits d'aujourd'hui, car ceux-ci, il faut bien le dire, ne sont pas plus explicables que les faits anciens. Ce que l'on vient de constater de nos jours de la spontanéité de la peste, Hippocrate le relate déjà dans les épidémies qu'il observait, et Thucydide parle en termes explicites de la contagion de la peste d'Athènes. Ainsi dans tous les temps il y a eu sur la production des maladies ces deux influences générales et bien dessinées. Ces causes sont complexes et inconnues dans leur mécanisme intime ; un temps viendra peut-être où une partie de ce mystère sera dévoilée.

— M. Duchemin adresse une note relative au choix de la pierre dure à employer pour la construction des chapes des boussoles de marine. — L'Académie a bien voulu précédemment insérer dans ses *Comptes-rendus* un extrait des rapports qui avaient été adressés à M. le Ministre de la marine touchant les « expériences pratiques » effectuées à bord de l'aviso le *Faon* et de la frégate cuirassée la *Savoie*, à l'effet d'étudier la valeur de la boussole circulaire ; mais qu'il me soit permis de faire remarquer que, dans cette circonstance, j'avais intentionnellement écarté du mémoire présenté à l'Institut les observations qui concernent la construction des chapes, voulant en cela réserver une question intéressante et digne d'une communication toute spéciale. En effet, ce sujet, petit en apparence, est très-gros d'intérêt si l'on considère que de la bonne confection des chapes dépendent souvent le sort des bâtiments, la vie des marins et celle des passagers.

Je n'insiste pas sur l'importance de ce sujet, d'autant plus qu'un des rapports précités s'exprime en ces termes sur ce point capital :

« La boussole circulaire à deux cercles concentriques et à traverse d'acier pèse 145 grammes, celle à traverse d'aluminium pèse 141 grammes. Un pareil poids dans une boussole peut faire craindre :

« 1° Que le frottement considérable n'altère la sensibilité de la boussole ;

« 2° Que les agates ne se percent ;

« 3° Que les pivots ne s'émoussent promptement.

« La force directrice est telle que la première crainte doit être écartée.

« Quant aux agates blanches de la marine, il est incontestable qu'elles ne résisteraient pas longtemps à un pareil poids. Mais M. Duchemin nous a présenté des chapes qu'il a fait fabriquer lui-même. Ces chapes de la dureté desquelles je ne puis naturellement pas m'assurer, autrement que par l'usage, ont servi au compas circulaire depuis son installation à bord. Elles ne portent pas la plus légère trace de piqûre.

« Il y aurait peut-être lieu de prier M. Duchemin de faire connaître la nature et le prix de ses chapes et de les soumettre à l'expérience des bâtiments.

« Quant aux pivots, rien n'est plus facile que d'en avoir de plus durs. Mais en tout cas, je

« dirai que, placée sur un ancien pivot très-émoussé, la boussole a parfaitement fonctionné « et fonctionne encore à l'heure qu'il est sans que j'aie eu besoin de le changer. »

On a lieu de se demander après la lecture de ces lignes, qui émanent d'un officier distingué, quelle est la meilleure pierre à employer pour la confection des chapes : est-ce celle qui est utilisée par nos constructeurs et acceptée par la marine ? Non, assurément, puisque l'expérience dit que les agates blanches de la marine ne résisteraient pas au poids de la boussole circulaire, et qu'il est reconnu par tous les hommes compétents — je ne serai sur ce point contredit par personne — que, jusqu'à ce jour, on a été obligé d'alléger le poids des roses au détriment des instruments et dans le seul but de ménager les agates qui forment le point résistant des chapes de suspension.

L'agate employée par la marine française est l'agate cornaline blanche ; je ne crois pas me tromper en disant que toute travaillée cette pierre est vendue, en gros, au prix environ de 1 fr. 50 pièce. J'ajoute qu'elle n'offre pas la résistance désirable et que son emploi eût fait condamner en quelques jours la boussole circulaire, ainsi que le dit fort bien le rapport ci-dessus.

La marine se sert aussi quelquefois, — je crois en désespoir de cause — de chapes construites avec la pierre dite grenat ordinaire. Ces chapes ne reviennent pas à moins de 4 à 5 francs pièce. La pesanteur spécifique de cette pierre et sa dureté semblent en recommander l'emploi. Cependant le grenat ordinaire est sec et cassant, toutes ses parties ne sont pas toujours homogènes, il contient quelquefois des bulles, et son grand défaut, à mes yeux, en dehors de son prix élevé, est de ne pas conserver longtemps, sous la trépidation du bâtiment et par suite du frottement du pivot d'acier, le brillant que lui donne le lapidaire. C'est là un inconvénient, surtout lorsqu'on emploie des roses dont la force de direction laisse à désirer et quand on navigue en eau calme ; car dans ce cas, une fois le poli intérieur de la chape usé, la résistance du milieu est augmentée considérablement par la partie rugueuse qui s'est formée et qui tend même à briser la pointe des pivots.

Mais il existe une pierre qui n'a pas ces défauts. *L'agate onyx d'Allemagne*, qui paraît n'avoir jamais été employée dans les compas de mer autres que ceux à aimants circulaires, se rapproche beaucoup par la nature des éléments de sa composition de l'agate orientale ; son poids spécifique et sa dureté sont remarquables, son prix de revient à l'état brut est nul, en raison, sans doute, de la grande difficulté qu'elle offre à être travaillée et incontestablement aussi à cause du peu d'attrait qu'elle produirait comme bijou ; elle résiste aux acides, sauf naturellement à l'acide fluorhydrique, et elle a la propriété de conserver longtemps son brillant tout en agissant sur l'acier comme le ferait un brunissoir. La boussole circulaire lui doit en partie ses premiers succès. C'est une pierre qui sera précieuse pour les compas de mer, d'autant plus qu'un lapidaire, M. Grosguénaint, qui m'a prêté un concours actif, est parvenu à trouver le moyen de l'utiliser pour fabriquer mes chapes de résistance au prix de 2 francs.

J'ai l'honneur de livrer ces renseignements à la haute attention de l'Académie, avec la conviction profonde qu'ils pourront être utiles aux navigateurs. Je joins en même temps à cette note deux chapes : l'une en agate cornaline blanche, l'autre en agate onyx d'Allemagne, afin qu'on puisse apprécier la valeur comparative de ces deux pierres.

— Sur les distributions d'eau en Égypte et en Grèce ; par M. Belgrand.

— M. Le Verrier dépose sur le bureau une théorie nouvelle de la planète Neptune, complétant la partie théorique des travaux qu'il a entrepris sur le système planétaire.

— M. Struve adresse de Pulkova, par l'entremise de M. Le Verrier, une note relative aux « mesures micrométriques de l'étoile triple ζ Cancri. »

— Détermination de la vitesse de la lumière et de la parallaxe du soleil ; par M. A. Cornu. Voici l'analyse très claire que donne M. de Parville de cette importante expérience :

« Cette détermination a été faite à l'Observatoire de Paris avec la méthode de M. Fizeau perfectionnée par M. Cornu. On conçoit tout l'intérêt du problème. Le but des différentes missions envoyées pour observer le passage de Vénus est de rapporter la parallaxe du soleil, parallaxe de laquelle on déduit la distance. La parallaxe, c'est la grandeur apparente de la Terre vue du centre du Soleil, angle très-petit, compris entre 8″ 80 et 8″ 90.

Il était très-important de déterminer cet angle par une autre méthode indirecte, et de présenter les résultats avant que les diverses expéditions n'aient donné leur chiffre, pour que les deux déterminations restent bien indépendantes.

M. Cornu a opéré à plusieurs reprises jusqu'à ce qu'il tombe sur des résultats concordants. Déjà, il y a quelques années, il avait expérimenté la méthode entre le Mont-Valérien et l'École polytechnique. On l'a reprise cette fois sur une distance plus considérable pour augmenter sa précision, entre l'Observatoire et la tour de Monthléry.

Il s'agit de déterminer la vitesse de propagation de la lumière. Connaissant cette vitesse, on peut en déduire par le calcul la parallaxe solaire. Voici le principe de la méthode.

Concevez une roue portant à sa circonférence des dents très-régulières et tournant uniformément avec une grande vitesse. Une source de lumière est placée en face de la circonférence de cette roue et les rayons qui en émanent sont rendus parallèles à l'aide d'une lentille convergente. Ce faisceau, après avoir rasé la roue, est dirigé sur un miroir situé à une grande distance; il tombe sur sa surface normalement de manière à être rigoureusement réfléchi dans la même direction et exactement renvoyé au point de départ. La lumière va et vient, elle passe par l'intervalle de deux dents de la roue et retourne au point de départ par cet intervalle. Mettons la roue en mouvement; si elle tourne très-vite, il est clair que pendant que le faisceau ira et reviendra une dent de la roue aura pu prendre la place du creux et la lumière sera interceptée au retour, ou au contraire un intervalle nouveau aura pris la place du précédent et la lumière passera.

On conçoit très-bien que connaissant la vitesse de la roue, la distance franchie par le faisceau lumineux, on puisse en conclure par une expérience de cette nature la vitesse de la lumière.

M. Cornu a choisi l'intervalle compris entre l'Observatoire et la tour de Montlhéry, parce que la distance a été déterminée tant de fois et a déjà tant de fois servi, que l'on peut compter sur l'exactitude. Il y a 23 kilomètres entre l'Observatoire et la tour de Montlhéry.

La lunette employée a 8 mètres 85 de distance focale et 35 centimètres d'ouverture. La roue fait 1,600 tours par seconde. On peut mesurer la vitesse à un millième de seconde près.

A la station opposée à Montlhéry, le collimateur à réflexion a 15 centimètres d'ouverture et 2 mètres de distance focale. On a opéré par ciel calme et pur, la nuit, avec une lumière de Drummond.

La vitesse de la lumière a été obtenue en kilomètres et en temps moyen, 300,330 kilomètres à la seconde. Foucault, par une autre méthode, avait trouvé 298,000 kilomètres. Ces chiffres conduisent, en admettant pour l'aberration de la lumière 20″ 445, à la parallaxe 8″ 86. A très-peu près celle que M. Le Verrier a obtenue par le calcul des perturbations des planètes.

Il est donc très-vraisemblable que c'est à ce chiffre que la discussion des observations du passage de Vénus conduira les astronomes. Si les deux résultats coïncident, on ne pourra plus conserver le moindre doute sur la valeur de la distance du soleil à la terre.

M. Le Verrier ajoute que les savants qui voudront examiner l'appareil de M. Cornu à l'Observatoire seront les bien-venus et que d'ailleurs il mettra autant que possible les instruments de l'établissement à la disposition de ceux qui auraient des recherches à faire. »

— Observations sur les phénomènes essentiels de la fécondation chez les Algues d'eau douce du genre Batrachospermum; par M. Sirodot.

— Théorie des météores à tourbillons. Mémoire de M. Cousté, présenté par M. Ch. Sainte-Claire-Deville. — L'auteur désigne sous le nom générique de *météores à tourbillons* la *trombe* proprement dite, le *tornado*, le *cyclone*, l'*ouragan*, la *grêle* et le *grésil*, l'*averse* ou l'*ondée*, la *bourrasque*, les *centres de dépression*. Il se propose de démontrer dans son mémoire que tous ces météores dérivent de la trombe.

— Observations sur la reproduction du phylloxera de la vigne; par M. Balbiani. — Treize grandes pages pour M. le délégué de l'Académie.

— Méthode suivie pour la recherche de la substance la plus efficace pour combattre le Phylloxera; par M. Max Cornu (suite et fin).

Parmi les substances les plus toxiques pour le Phylloxera et donnant les meilleurs résultats, M. Mouillefert met au premier rang le cyanure de potassium et les sulfocarbonates de

M. Dumas (découverts par Berzélius). Les propriétés toxiques, pour l'homme, de la première substance ne permettent pas de la mettre dans les mains des agriculteurs; mais la seconde, dont les effets sont identiques à ceux de l'autre, pourra être essayée avec de grandes chances de succès; c'est ce que la théorie semble indiquer. Il faut donc d'abord étudier soigneusement l'emploi des sulfocarbonates.

Cette indication n'est pas donnée à la légère; ce n'est pas seulement le compte-rendu de quelques expériences suivies de bons effets, c'est le résultat d'une série d'essais faits pendant cet été à la station viticole de Cognac.

Ces sels, en effet, sont solubles: ils peuvent par conséquent se répandre de proche en proche dans le sol; décomposables par l'acide carbonique de l'air, ils dégagent dans les interstices, plus ou moins lentement, des vapeurs toxiques d'hydrogène sulfuré dit de *sulfure de carbone.* Ces sels mettent le sulfure de carbone sous forme non dangereuse et maniable; ils le retiennent plus énergiquement que les substances avec lesquelles on le mêlerait (huiles, savon, goudron). Après quelques jours passés dans le sol, ces subtances ont perdu leur odeur; les sulfocarbonates conservent la leur beaucoup plus longtemps. Ils constituent le meilleur moyen de retenir, de *brider*, selon l'expression pittoresque de M. Monestier, le sulfure de carbone toujours prêt à s'échapper.

Les deux premières conditions de la recherche du remède paraissent trouvées; il va falloir songer désormais à l'application immédiate. Il ne faut pas encore crier victoire; il reste encore à déterminer exactement la manière d'employer ces substances et l'époque à laquelle les appliquer. On les a fait, dans les expériences préliminaires, parvenir aux racines des ceps *par un moyen quelconque;* l'important était de juger le résultat qu'elles y produiraient. Les autres produits placés dans des conditions analogues ont donné des résultats moins satisfaisants; ce sont donc les sulfocarbonates qu'il faut *d'abord* tâcher de rendre applicables dans la pratique. Des expériences d'hiver seront faites dans le but d'étudier l'influence du repos et du réveil de la végétation; ce réveil sera produit artificiellement dans une serre déjà construite à cet effet. Nous chercherons à voir si c'est réellement bien au printemps, à l'époque où l'insecte opère sa première mue, qu'il faut, comme je l'ai déjà signalé, concentrer les moyens d'attaque et tâcher de l'anéantir.

— Les espèces américaines du genre Phylloxera; par M. C.-V. Riley. — Réponse à une note de M. Signoret.

— Expériences faites avec des agents vénéneux sur des vignes saines; par M. Baudrimont. *Résumé et conclusions.* Tous les produits qui ont été essayés peuvent être employés pour combattre le Phylloxera, si l'on se place dans les conditions qui ont été indiquées.

Le sulfure de carbone, qui avait été reconnu dangereux pour la vigne, peut être employé en le plaçant dans des flacons qui ne lui permettent de s'évaporer qu'avec lenteur.

Le sulfure de calcium obtenu par voie sèche peut lui être substitué avantageusement, à cause de son prix qui est très-inférieur, et parce que, à une dose suffisante pour chasser ou faire périr le Phylloxera, il n'exerce point une action vraiment délétère sur la vigne.

Le sulfure ammonhydrique devra être rejeté; l'essence de térébenthine ne pourra être employée qu'à très-faible dose, et il en sera de même de la naphtaline, qui peut être très-nuisible à la vigne.

La cendre et le carbonate de potasse, s'ils peuvent faire périr le Phylloxera, sont en même temps des produits qui exercent une action très-favorable sur la vigne et en augmentent le rendement en raisins, tant au point de vue de la qualité que de la quantité.

Les sels de fer exercent une action très-favorable sur cette plante.

La suie et les savons ne doivent être employés que lorsqu'on ne pourra se procurer d'autres produits; ils devront d'ailleurs ne l'être qu'à une faible dose.

La poudre antiphylloxérique, à base potassique, de M. Crébessac, a donné des résultats qui ont dépassé toute espèce de prévision. Sous son influence, la vigne, loin de souffrir, a pris un magnifique développement, et le raisin qu'elle a donné a atteint la maturité avant celui des vignes voisines qui n'avaient pas été soumises au même traitement.

— M. Cl. Bernard communique une note de MM. Malassez et Picard sous ce titre:

« Recherches sur les modifications qu'éprouve le sang dans son passage à travers la rate, au double point de vue de sa richesse en globules rouges et de sa capacité respiratoire. »

— Diverses communications par télégrammes arrivent à l'Académie de la part de M. Janssen.

— MM. Mouchez et Fleuriais donnent également des nouvelles de leur voyage. — Leurs lettres sont datées des 4 et 10 octobre et n'ont plus dès lors d'autre intérêt que comme historique et *impressions de voyage*.

— M. Le Verrier communique les observations de la dernière comète de M. Borrelly.

— Sur la stabilité de l'équilibre d'un corps pesant posé sur un appui courbé; par M. C. Jordan.

— Sur les résidus cubiques; par M. P. Pépin. Note présentée par M. Hermite.

— Sur deux lois simples de la résistance vive des solides (suite); par M. J. Boussinesq.

— Observations relatives à une communication récente de M. Volpicelli, sur l'influence électrique; par M. E. Blavier.

— Sur l'inconvénient que présente l'emploi des vases en verre de Bohême dans les analyses chimiques et en particulier dans l'alcalimétrie; par M. P. Truchot.

« On sait que les vases de verre dans lesquels on fait bouillir divers liquides, et même de l'eau pure, cèdent peu à peu une petite quantité de leur propre substance : silice, potasse, soude, chaux; Lavoisier a cité cette réaction pour prouver que l'eau ne se change pas en terre par l'ébullition. D'autre part, quelques Traités d'analyse signalent le même fait, pour mettre en garde les opérateurs dans les analyses qui exigent une grande précision. En général, on ne tient pas compte de cette cause d'erreur, tout à fait négligeable dans la plupart des dosages.

Il n'en est plus ainsi lorsqu'il s'agit de l'alcalimétrie, et lorsqu'on emploie ces vases en verre de Bohême qui se répandent aujourd'hui en France dans les laboratoires de chimie, à cause de la facilité avec laquelle ils supportent l'action du feu, et qu'on appelle *kochflaschen* ou *becherglas*, suivant que leur forme rappelle celle de nos anciennes fioles à médecine ou celle des vases à précipiter.

Si l'on veut, par exemple, déterminer dans une liqueur un carbonate alcalin, on y verse goutte à goutte une solution titrée d'un acide jusqu'à ce que la teinture de tournesol ajoutée vire au rouge, et, pour éliminer l'acide carbonique qui donnerait une couleur rouge vineux, on porte à l'ébullition. Or les vases en verre de Bohême, très-commodes d'ailleurs pour cette opération, par une ébullition de *quelques minutes* seulement, cèdent assez d'alcali pour ramener au bleu la teinture de tournesol après la saturation. On est conduit à ajouter encore de l'acide et à porter de nouveau à l'ébullition; mais le phénomène se reproduit, l'analyse est erronée et d'autant plus qu'on fait bouillir plus longtemps. Du moins, c'est ce qui résulte de l'emploi de vases venus d'Allemagne et achetés à Nancy en 1873 et 1874.

On met très-aisément ce fait en évidence en faisant bouillir, dans un *kochflaschen*, de l'eau pure additionnée de teinture de choux rouges, ou de sirop de violettes coloré en rouge par un acide : après quelques instants d'ébullition, la liqueur devient verte.

Les vases français, verres à base de soude, ne sont pas sensiblement attaqués et ne présentent pas cet inconvénient. »

— De l'action de l'hydrogène sur le nitrate d'argent. — Des expériences contradictoires ayant été publiées par MM. Roussel et Pellet, M. Béketoff a cru devoir répéter leurs expériences afin de connaître la vérité sur cette réaction. Or, voici ce qu'il a reconnu. « L'hydrogène pur réduit l'argent, à la manière des autres métaux, de ses dissolutions neutres ou faiblement acidées. Mais cette action réductrice a des limites et s'arrête quand la liqueur a atteint un certain degré d'acidité. Elle n'a pas lieu du tout lorsque la dissolution possède dès le début cette acidité.

— Action sur l'économie des dérivés des acides biliaires, des matières colorantes de la bile et de la cholestérine; par MM. V. Feltz et E. Ritter.

— Anesthésie produite par l'injection intra-veineuse du chloral; par le docteur Oré. — Voici l'observation importante que l'auteur porte à la connaissance des chirurgiens pour éviter les accidents que, pour son compte, il n'a jamais eus.

Toutes les fois que l'on devra faire une injection intra-veineuse de chloral pour produire l'anesthésie, on devra *toujours* faire, au préalable, disparaître l'acidité de la solution chloralique, en ajoutant deux ou trois gouttes *par gramme de chloral* de la solution de carbonate de soude titrée au dixième (1 gramme pour 10). Non seulement cette addition ne trouble pas les effets physiologiques du chloral, mais, dans les deux cas que je viens de signaler, elle a paru avoir une influence heureuse sur la régularité et le calme de la respiration et de la circulation.

A cinq heures et demie, l'Académie se forme en comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Commission chargée de préparer une liste de candidats à la place d'académicien libre, laissée vacante par le décès de M. *Roulin*, présente la liste suivante :

En première ligne	M. DU MONCEL.
En deuxième ligne	M. JACQMIN.
En troisième ligne	M. LEFORT.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

Séance du 21 décembre. — Théorie nouvelle du mouvement de la planète Vénus; par M. LE VERRIER. Le mémoire de l'auteur qui n'avait été que déposé dans la dernière séance figure aujourd'hui dans le *Compte-rendu*.

— Nouveaux théorèmes sur les séries de triangles semblables; par M. CHASLES.

— Sur l'oxydation ménagée des carbures d'hydrogène : amylène; par M. BERTHELOT.

« La constitution des composés organiques, c'est-à-dire le système des composés plus simples au moyen desquels on peut les engendrer et qui peuvent en être régénérés, doit être étudiée en recourant aux réactions les plus ménagées, à la température la plus basse, et au moyen des agents les moins violents. Par exemple, l'acide chromique pur doit être préféré au bichromate de potasse mêlé d'acide sulfurique, réactif employé par la plupart des chimistes pour déterminer par voie d'oxydation la constitution des carbures d'hydrogène et désigné par eux sous le nom abrégé, mais incorrect, d'*acide chromique*. En effet, l'acide chromique véritable donne naissance à des produits beaucoup plus voisins du corps oxydé, surtout si on l'emploie à froid et à l'état de dissolution étendue : circonstance dans laquelle il cède seulement le cinquième de son oxygène, en se changeant en chromate chromique, au lieu d'en perdre la moitié en passant à l'état d'alun de chrome. J'ai montré toute l'efficacité de ce réactif (*Annales de Chimie*, 4e série, t. XXIII, p. 214), pour changer régulièrement le camphène en camphre, l'éthylène en aldéhyde et acide acétique; l'acétylène en acide acétique, l'allylène en oxyde d'allylène et acide propionique, le propylène en acétone et acide propionique, etc. J'ai cru utile d'étendre mes expériences à l'amylène dérivé de l'alcool amylique de fermentation, ainsi qu'à l'hydrure d'amylène de même origine. »

— Nouveaux documents sur la flore de la nouvelle Calédonie; par M. AD. BRONGNIART.

— De la théorie carpellaire d'après les liliacées; par M. A. TRÉCUL.

— M. LACAZE-DUTHIERS décrit avec de nombreux détails le laboratoire de zoologie expérimentale qu'il a fondé à Roscoff et donne la liste des travaux qui y ont été faits tant par lui que par d'autres naturalistes.

M. Lacaze voudrait créer quelque chose de grand et de digne, mais il est entravé, bien entendu, par le manque de fonds, d'abord, et, comme conséquence, d'aides capables.

Voici un passage des plaintes qu'il formule à ce sujet.

« Le laboratoire de Roscoff, quoique ne datant que de deux ans, a donc déjà produit et donné des preuves de son activité ; mais cette activité serait bien autre si l'installation des dépendances de ma chaire à la Sorbonne n'était pas d'une insuffisance navrante. Il m'a été impossible, depuis sept années que je suis professeur à la Faculté des Sciences, de pouvoir avoir une place à donner à un élève ; aussi ne puis-je d'abord préparer ceux qui viendraient ensuite, après des exercices préalables absolument nécessaires, faire des recherches originales au bord de la mer.

Ces conditions me paraissent d'autant plus déplorables, que l'attention des savants étrangers est appelée par les publications qui ont été faites, soit dans les deux premiers volumes que j'ai eu l'honneur d'offrir à l'Académie, soit dans les premiers fascicules de l'année présente.

J'ai eu des demandes de renseignement de l'Amérique, et je suis chargé de faire parvenir dans ce pays un outillage complet et semblable à celui de l'une des chambres de Roscoff.

Mais ce qu'il ne faut point perdre de vue, c'est que les travailleurs étrangers se promettent de venir faire des recherches sur notre riche plage. »

Les plaintes de M. Lacaze-Duthiers sont tristes à reproduire et nous verrons combien elles déconsidèrent la France et quelle joie en ressentent surtout certains chimistes de l'Allemagne.

Dans un prochain numéro, nous mettrons cette preuve sous les yeux de nos lecteurs, puisque M. Lacaze a commencé à faire le premier cet aveu. Nous avouons que nous hésitions à faire nous même cette révélation.

— Mesures micrométriques de l'étoile triple ζ Cancer. Note de M. Otto Struve.

— M. de Lesseps annonce à l'Académie que, d'après une correspondance qu'il a reçue de l'isthme de Suez, on a pêché dans le canal une femelle de requin. On a trouvé dans son ventre douze requins tout vivants : le plus grand mesurant 20 centimètres ; le plus petit, 12 centimètres.

Ce fait, ajoute M. de Lesseps, ayant paru à M. Milne-Edwards assez intéressant pour être consigné dans les *Comptes-rendus* de l'Académie, j'ai pris la liberté d'en entretenir mes confrères. Les naturalistes, depuis Buffon, étaient d'accord sur la question de savoir si le requin était ovipare ou vivipare, et ils s'étaient prononcés en faveur de la dernière opinion. L'exemple qui se produit aujourd'hui confirme cette opinion, qui, dans le public, n'était pas généralement acceptée.

— L'Académie procède, par la voix du scrutin, à la nomination d'un membre libre, en remplacement de feu M. Roulin.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 61.

M. du Moncel obtient...........................	45 suffrages.
M. Jacqmin...................................	15 »

Il y a un bulletin blanc.

M. du Moncel, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu. Sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

La nomination de M. du Moncel, parfaitement justifiée par ses travaux, aurait pu avoir lieu à l'unanimité des suffrages, sans la malencontreuse pensée de M. Henry Deville de vouloir faire un académicien de M. Jacqmin, et cela pour remercier son protégé de l'aide qu'il reçut de lui autrefois quand il fit ses travaux sur la chaleur développée par les huiles de pétrole dans le foyer des locomotives.

On sait que l'Empereur encourageait ces recherches, et ce nom habilement mêlé à celui du Directeur du chemin de fer de l'Est a enlevé les voix bonapartistes de l'Assemblée. Si l'Académie des Sciences ne se corrige pas de ces pratiques peu dignes de sa grande renommée scientifique, elle deviendra bientôt l'égale de sa sœur l'Académie Française.

— Sur un appareil destiné à la mesure des gaz dans les analyses industrielles, ou gaz hydromètre ; par M. E. J. Maumené. — On trouvera ce mémoire dans le journal sucré de M. Dureau, dont l'auteur est un des plus beaux ornements.

— M. J. Lissajous réclame en faveur de feu Foucault contre certains passages de la dernière communication de M. A. Cornu. — Décidément M. Lissajous nous paraît avoir mauvais caractère.

— Sur les uréides pyruriques : synthèse de l'acide parabanique. Troisième note de M. E. Grimaux.

— Sur un fragment de crâne paraissant indiquer que la préparation a pu être employée chez les peuples celtiques; par M. E. Robert.

— Plusieurs mémoires sont déposés sur le bureau de l'Académie. Ils iront dormir dans les catacombes du Secrétariat.

— M. Dumas signale avec raison, parmi les pièces imprimées de la correspondance, un

nouveau volume de l'ouvrage de M. L. Figuier : *Les Merveilles de l'Industrie.* Cet ouvrage contient, en particulier, les industries de la fabrication du sucre, du papier, du caoutchouc et de la gutta-percha, la teinture et spécialement la fabrication des couleurs d'aniline, etc.

Voilà bien des livres déjà et d'excellents livres que M. L. Figuier offre à l'attention de l'Académie; il nous semble qu'un prix pourrait être donné à ce laborieux et utile savant. Mais les courbettes manquent probablement. Il paraît que M. F. Hoëfer est comme M. L. Figuier, qu'il ne fait pas accompagner ses livres de courbettes, car il n'a jamais reçu le moindre encouragement de cette superbe Académie, « le premier corps savant du monde, » comme dit en riant M. V. Meunier.

— Une lettre de M. Bouquet de la Grye, en date du 18 octobre, donne des détails sur son voyage à la recherche du passage de Vénus. Cette lettre est accompagnée de petits croquis représentant les cabanes organisées par les hommes de l'équipage.

— Deux lettres, une de M. H. Filhol datée de l'île de Campbell, sur son voyage consacré à l'histoire naturelle, l'autre de M. J. Lock, sur la mire élevée en 1736 à Montmartre, pour la fixation de la méridienne de Paris.

— Sur la première méthode donnée par Jacobi, pour l'interprétation des équations aux dérivées partielles du premier ordre ; par G. Darboux.

— Sur les changements d'éclat des satellites de Jupiter ; par M. C. Flammarion.

— Sur l'équilibre moléculaire des solutions d'alun de chrome ; par M. Lecoq de Boisbaudran.

— Préparation des sels de nickel purs au moyen du nickel de commerce; par M. A. Terreil. — Nous reproduirons cette note *in extenso.*

— Action du chlore sur le perbromure d'acétylène; par M. E. Bourgoin. — L'auteur a étudié cette action dans deux conditions spéciales, au soleil et à la lumière diffuse. Bien que l'intensité de la réaction soit très-différente, le résultat final est le même dans les deux cas : l'hydrogène et la moitié du brome sont remplacés par du chlore.

— Recherche toxicologique du cyanure de potassium en présence des cyanures doubles non toxiques ; par E. Jacquemin. — Nous publierons *in extenso* cette note importante.

— Recherches sur les albumines pathologiques, les zymases, les moyens de doser l'albumine, la nature de la couenne de l'ascite et l'altérabilité des matières albuminoïdes ; par J. Birot.

— Analyse d'une météorite tombée dans la province de Huesca, en Espagne; par M. Pisani. Cette météorite ne contient pas de fer métallique, et la plus grande partie se compose de bronzite ou d'hypersthène, ce qui donne un intérêt tout particulier à cette pierre.

M. Daubrée, qui présente la note de M. Pisani, l'accompagne d'observations qui lui sont particulières.

— Recherches sur les modifications qu'éprouve le sang dans son passage à travers la rate, au double point de vue de sa richesse en globules rouges et de sa capacité respiratoire. Note de MM. L. Malassez et P. Picard, présentée par M. Cl. Bernard.

— Observations, faites à Bordeaux, de deux couronnes lunaires, d'une intensité remarquable, le 15 et le 19 décembre; par M. G. Lespiault.

— M. S. de Luca annonce la découverte d'une nouvelle source thermo-minérale à la solfatare de Pouzzoles. — Merci de cette bonne nouvelle.

— M. Larrey présente le catalogue de la bibliothèque du service de santé militaire à Washington. Ce catalogue se compose de trois volumes in-4°, dont le premier a près de 1200 pages. — Allez-en chercher autant chez nous.

Séance publique annuelle du 28 décembre. — Dans cette séance a eu lieu la distribution des prix pour les années 1872-1873.

Prix décernés pour l'année 1872.

Prix extraordinaire des sciences mathématiques. — Trois prix étaient proposés. Un seul a été décerné à M. E. Mascart.

Prix de mécanique. — Le prix Montyon n'a pas été décerné. — Le prix Poncelet est décerné à M. Mannheim. — Le prix Plumey à M. Taurines.

Prix d'astronomie. — Le prix LALANDE est décerné à MM. Paul et Prosper Henry. — Le prix DAMOISEAU est prorogé à l'année 1876.

Prix de statistique. — Le prix MONTYON est décerné à la *Revue maritime et coloniale*, représentée par le Ministre de la marine.

Prix de chimie. — Le prix JECKER est décerné à M. Jungfleisch.

Prix de botanique. — Prix BARBIER : le prix n'est pas décerné. La Commission accorde à M. Byasson un encouragement de 1,000 francs; à M. Joannès Chatin, un encouragement de 500 francs ; à M. Coutaret, un encouragement de 500 francs. — Prix ALHUMBERT : le concours est prorogé à l'année 1876. — Prix DESMAZIÈRES : Le prix est décerné à M. Max Cornu. Un encouragement de 1,000 francs est accordé à M. Bornet.

Prix d'anatomie et zoologie. — Le prix THORÉ et le prix SAVIGNY ne sont pas décernés.

Prix de médecine et de chirurgie. — Grand prix. *Application de l'électricité à la thérapeutique.* Ce prix n'est pas décerné, et est prorogé à 1876. — Prix MONTYON : La Commission décerne trois prix de 2,000 francs à MM. Luys, Magnan et Woillèz. Elle accorde trois mentions honorables de 1,200 francs à MM. Mandl, Fano et Legrand du Saulle, et cite honorablement dans le rapport les ouvrages de MM. Bonnafont, Gustave Lebon, Liouville, A. Guérard, Bourdillat, Gimbert, Lisle, Vaslin et Ritter. — Prix BRÉANT : Une récompense de 3,000 francs est accordée à MM. J.-J. Bouley et Robbe. Une récompense de 2,000 francs est accordée à M. Netter. — Prix SERRES : Le prix est décerné à M. Gerbe. — Prix GODARD : Le prix est décerné à M. Pettigrew.

Prix de physiologie. — Le prix MONTYON n'est pas décerné.

Prix généraux. — Prix MONTYON : Arts insalubres. Aucun prix n'est décerné. — Prix TRÉMONT : Le prix est décerné à M. Gaudin (encore?). — Prix GÉGNER : Ce prix est décerné à M. Gaugain. — Prix LAPLACE : Ce prix est décerné à M. C.-A. Oppermann.

Prix décernés pour l'année 1873.

Grand prix des sciences mathématiques. — Aucun mémoire n'a été envoyé.

Prix de 6,000 francs pour l'application de la vapeur à la marine militaire. — Le concours est prorogé à 1876.

Grand prix des sciences physiques. — Sur les trois prix un seul a été décerné à M. Balbiani.

Prix de mécanique. — Le prix PONCELET est décerné à M. Thomson. — Le prix MONTYON est décerné au capitaine Ricq. — Prix PLUMEY : Ce prix est décerné à M. l'ingénieur Bertin. — Prix FOURNEYRON : Le concours est prorogé à 1875. — Prix DALMONT : Ce prix est décerné à M. l'ingénieur Graeff.

Prix d'astronomie. — Prix LALANDE : Ce prix est décerné à M. Coggia.

Prix de physique. — Prix LACAZE : Ce prix est décerné à M. Lissajous.

Prix de statistique. — Prix MONTYON : Ce prix est décerné à M. Félix Lucas. M. le docteur Sueur et M. le docteur Hector Bertrand reçoivent chacun une mention honorable.

Prix de chimie. — Prix JECKER : Le prix est décerné à M. Aimé Girard. Prix LACAZE : le prix est décerné à M. Friedel.

Prix de botanique. — Prix BARBIER : Le prix n'est pas décerné. Un encouragement de 1,000 francs est accordé à M. Lefranc. — Prix DESMAZIÈRES : Le prix est décerné à M. Sirodot. La Commission accorde un encouragement de 1,000 francs à MM. Van Tieghem et Le Monnier. — Prix BORDIN : Ce prix est décerné à M. Julien Vesque.

Prix d'agriculture. — Prix MOROGUES : Le prix est décerné à M. de Molon.

Prix d'anatomie et de physiologie. — Prix THORÉ : Ce prix est décerné à M. Mégnin. — Prix BORDIN : Ce prix est décerné à M, Alphonse Milne-Edwards (1).

Prix de médecine et de chirurgie. — Prix MONTYON : Trois prix de 2,000 francs chacun sont décernés à MM. Harting, d'Utrecht, Jules Lefort et Péan. Trois mentions honorables de

(1) Lire, au sujet de ce prix, l'article de M. Victor Meunier (*Rappel* du 4 janvier 1875); ce qui ne veut pas dire que nous approuvions tout dans cette critique, car il ne faut jamais *tomber* les jeunes gens qui travaillent. Ensuite, les fils d'hommes illustres sont bien malheureux, car on attribue naturellement à leurs pères leurs premiers travaux, et les récompenses qu'ils reçoivent passent pour une faveur qu'ils doivent au nom qu'ils portent.

Dr Q.

1,200 francs sont accordées à MM. Armand, Pierre Bouland et Oré. MM. Felizet, Ollivier et Redard reçoivent une citation honorable avec somme de 500 francs comme encouragement. La Commission cite honorablement dans son rapport MM. Bergeret et Mayençon, L. et E. Bremond, Burdel, Hardy et Montmoja, L. Lefebvre, L. Lunier, Polaillon et Carville et F. Monoyer. — Prix Bréant : La somme de 5,000 francs est partagée d'une manière égale, à titre de récompense, entre M. le docteur Proust et M. le docteur Pellarin. — Prix Godard : Ce prix n'est pas décerné.

Prix de physiologie. — Prix Montyon : Le prix est décerné à M. Georges Pouchet. Une mention honorable est accordée à M. Edmond Perrier et à M. André Sanson, avec un peu de monnaie, soit 863 fr. à partager entre eux deux, reliquat de l'année 1872. — Prix Lacaze : Le prix est décerné à M. Marey.

Prix généraux. — Prix Montyon : Arts insalubres. Un prix de 2,500 fr. est décerné à M. Mourcou. Deux récompenses de 1,500 francs chacune sont accordées à MM. Constantin et Gérardin. — Prix Trémont : Ce prix est décerné à M. François Cazin. — Prix Gegner : Ce prix est décerné à M. Bernard Renault. — Prix Cuvier : Le prix est décerné à M. Deshaye. — Prix Laplace : Ce prix est décerné à M. H. Kuss.

Dans cette même séance, M. Dumas a prononcé l'Éloge historique de Arthur-Auguste de La Rive, associé étranger de l'Académie, et M. Faye a prononcé une allocution où il n'a pas ménagé l'éloge à ses confrères. « N'est-ce pas l'un de vous, a-t-il dit en forme de péroraison, qui a fait de l'Afrique une île, parce qu'elle entravait le commerce du monde ; un de vous qui, à lui seul, a fait la carte des régions les moins accessibles de ce continent ; un de vous qui, par l'application d'une découverte française, a sauvé les membres de tant de blessés de la dernière guerre ; un de vous qui a éclairé et développé toute l'industrie des corps gras ; » etc., etc. On pourrait répondre à M. Faye : « *N'est-ce pas sans vous et malgré vous,* » et lui citer toute une kirielle de découvertes bien autrement importantes.

Nous n'avons que très-peu de temps et nous manquons surtout de place cette fois-ci pour nous étendre davantage sur cette séance qui s'est bien fait attendre. Nous dirons cependant un mot à la hâte sur l'ensemble des prix distribués. En général on trouve beaucoup de camaraderie dans le choix des candidats et les mémoires ou ouvrages récompensés paraissent bien maigres.

Les grands prix n'ont pas été distribués, les travaux manquent, ou l'on n'en envoie plus à l'Académie. Seuls, trois prix nouveaux, ceux du docteur Lacaze, sont donnés. Ils sont de 10,000 francs chacun. Le prix de physiologie a été donné à M. Marey, que depuis quelques années on comble d'*éloges* à l'Académie, ce qui commence à ressembler à une *scie*, d'autant plus qu'il n'a pas la priorité dans les travaux que l'on récompense si largement. N'ayant pu lui donner le fauteuil de M. Gosselin, on lui donne les 10,000 francs de M. Lacaze. Le second prix est celui de chimie. Il a été donné à M. Friedel. — Dans l'intérêt de ce savant si méritant, le rapport aurait gagné à être fait par M. Berthelot ; M. Wurtz est trop l'ami de M. Friedel, et on se rappelle encore la pétition qu'il fit signer à plusieurs membres de l'Académie pour qu'on décorât M. Friedel. Après cette simple observation, nous reconnaîtrons que les travaux de ce travailleur ont une grande valeur.

Le troisième prix est le prix de physique donné à M. Laussedat pour des travaux très-anciens et qui ont déjà reçu leur récompense. Mais on a voulu sans doute calmer M. Laussedat dans ses réclamations contre l'oubli de son nom dans l'emploi de la photographie en astronomie.

Pourquoi maintenant M. Chevreul ne s'est-il pas réservé de donner un prix aux couleurs d'aniline ? Il nous semble que les travaux accomplis sont assez visibles aujourd'hui et qu'il serait temps de récompenser ceux qui y ont le plus contribué.

Mais les prix de l'Académie des sciences ressemblent beaucoup aujourd'hui aux prix de vertu de l'Académie française. On y récompense surtout le dévouement à son maître, les gens bien pensants, et ceux qui s'inclinent devant le génie des membres de la section. Aussi, si ce n'était le billet de mille qui fait tant de bien à certains goussets, comme on laisserait là l'Académie ! Peut-être dira-t-on encore que le *Moniteur scientifique* est un journal conçu dans un mauvais esprit, mais il faut pourtant bien que quelqu'un fasse remarquer ces choses-là.

Dr Q.

SUR LE PROCÉDÉ EMPLOYÉ DANS LES USINES ROYALES DE FREIBERG
POUR PRIVER L'ACIDE SULFURIQUE DE L'ARSENIC QU'IL CONTIENT.

Par M. F. Bode.

Traduit de l'allemand, par M. Auguste Guerout.

Bien que la purification de l'acide sulfurique préparé au moyen de pyrites arsénifères ou autres sulfures analogues soit, sous certains rapports, un problème complétement résolu, cette question occupe encore beaucoup de chimistes et donne lieu à bien des recherches plus ou moins coûteuses. Ainsi, dans une brochure publiée dernièrement, en Angleterre, sous le titre de : *Chemistry of Sulphuric Acid Manufacture*, M. A. Smith consacre un long chapitre à l'étude de plusieurs procédés ayant pour but de priver l'acide sulfurique de son arsenic. Il aurait certainement beaucoup abrégé ce chapitre s'il avait connu la disposition adoptée pour cela à Freiberg.

Aussi pensons-nous être utile à nos collègues en donnant ici le détail de ce procédé. Nous ferons d'abord remarquer qu'il ne faut pas le confondre avec celui qui a été décrit par Schwarzenberg, dans le *Traité de Chimie technologique* de Bolley (1869, vol. II, groupe I, 2e livraison), et qui n'est plus en usage aujourd'hui. Il ne sera donc peut-être pas superflu de rappeler en quelques mots en quoi consistait cet ancien procédé ; les avantages de la nouvelle méthode n'en ressortiront que mieux, et les chimistes qui s'occupent de ce sujet seront avertis de ne pas tourner leurs recherches du côté de l'ancien procédé.

La purification de l'acide des chambres se fait à Freiberg au moyen de l'hydrogène sulfuré qui précipite l'acide arsénieux sous forme de sulfure d'arsenic. Ce traitement se divise en deux opérations distinctes : d'une part, la production de l'hydrogène sulfuré ; de l'autre, le traitement de l'acide sulfurique par ce gaz. Les procédés dans lesquels cette séparation n'existe pas et dans lesquels la production de l'hydrogène sulfuré se fait dans l'acide lui-même par l'addition d'un produit convenable peuvent être bons dans certains cas, mais ils offrent toujours un inconvénient : c'est que, si l'on précipite bien l'arsenic, on introduit en même temps une autre impureté qui peut être ou n'être pas nuisible, suivant l'usage auquel l'acide sulfurique est destiné, mais dont, en tous cas, la présence devrait être évitée.

Dans la disposition primitive, le traitement de l'acide sulfurique par l'hydrogène sulfuré se faisait dans un cylindre en plomb d'environ $2^m.40$ de haut et $0^m.75$ de diamètre. Ce cylindre était alimenté d'acide sulfurique par des vases placés au-dessus ; un tuyau traversant le couvercle du cylindre amenait jusqu'au fond de ce récipient, rempli d'hydrogène sulfuré, l'acide sulfurique qui s'élançait alors sous forme de jets par huit ouvertures disposées circulairement ; l'acide retombait sur le fond et s'écoulait par un ajutage à fermeture hydraulique dans des vases disposés à cet effet. Comme, après cette opération, l'arsenic n'était pas encore précipité complétement, il fallait la recommencer plusieurs fois ; en général, trois opérations suffisaient à éliminer complétement l'arsenic.

L'hydrogène sulfuré était produit par une vingtaine de pots renfermant de l'acide sulfurique et des mattes sulfurées ayant subi une fusion spéciale ; mais la quantité de mattes sulfurées que contenait chaque bonbonne était si petite (15 kilogrammes environ) que l'on était obligé chaque jour d'apprêter de nouveaux pots, ce qui était embarrassant et coûteux.

Comme on le voit, toutes ces circonstances rendaient difficile la purification de grandes quantités d'acide sulfurique. Pourtant, en raison de la grande quantité d'acide que l'on produisait, il était nécessaire de trouver un procédé de purification applicable sur une grande échelle. D'un côté, en effet, l'acide impur était difficile à vendre ; de l'autre, la proportion d'arsenic qu'il contenait était si grande que l'extraction du sulfure d'arsenic était une opération productive, ce produit trouvant son placement dans une usine voisine pour la fabrication du réalgar.

Précédemment, bien qu'avant de pénétrer dans les chambres de plomb l'acide arsénieux fût retenu en partie dans des cheminées et de longs canaux en brique, l'acide sulfurique des chambres en contenait encore de $^1/_4$ à $^1/_2$ pour 100. Aujourd'hui que ces canaux ont été élargis, et surtout depuis qu'ils ont été construits en plomb, le refroidissement est plus grand, l'acide arsénieux se trouve mieux condensé, et l'on est arrivé à abaisser jusqu'à 0.05 pour 100 la teneur en acide arsénieux.

Cette disposition présente donc un triple avantage. D'abord, il faut moins d'hydrogène sulfuré pour précipiter l'arsenic; ensuite, une plus grande proportion de l'arsenic contenu dans les pyrites se trouve obtenue à l'état d'acide arsénieux qui, bien qu'impur, se transforme plus facilement que le sulfure jaune d'arsenic en un produit commercial. Lorsque ce dernier corps, en effet, est employé à la préparation du réalgar, il rend cette fabrication plus difficile; enfin, on a une moins grande quantité de sulfure d'arsenic à filtrer et à laver.

M. A. Smith estime à 1.05 pour 100 la teneur moyenne en acide arsénieux de l'acide sulfurique préparé avec les pyrites dures de Norvége.

Sans discuter si cette proportion suffit à couvrir les frais de la purification par l'hydrogène sulfuré, d'après le procédé de Freiberg, nous allons décrire les nouveaux appareils qui servent à cette opération.

I. — Préparation de l'hydrogène sulfuré,

On fond exprès pour cette préparation un produit qui consiste principalement en monosulfure de fer; il contient, en outre, une certaine quantité d'argent qui s'accumule dans le résidu insoluble de la fabrication de l'hydrogène sulfuré, de telle sorte que ce résidu est trois fois plus riche en argent que la matière première employée. Il résulte de là que, non-seulement on obtient des liqueurs qui peuvent servir à la préparation du sulfate de fer, mais encore on opère une concentration de l'argent.

La fusion se fait dans un fourneau muni de tuyères que l'on charge avec le mélange suivant :

Pyrites triées, contenant en moyenne 33 pour 100 de soufre.	16.1
— grillées	0.3
Déchets de la sublimation du sulfure d'arsenic, contenant en moyenne 20 pour 100 de soufre	0.6
Scories plombeuses, contenant environ 30 pour 100 de silice.	83.0
	100.0

Le fourneau peut fondre, en vingt-quatre heures, de 400 à 425 quintaux du mélange précédent, et cette opération consomme de 75 à 80 quintaux de coke, soit 19 pour 100 de la masse à fondre. Le sulfure de fer obtenu est les $\frac{80}{100}$ du minerai employé ou les $\frac{13\ ^1/_2}{100}$ du mélange total, et les frais de la fusion montent à 25 ou 30 pfennigs par chaque quintal de la masse traitée.

Le fourneau a ses sept tuyères à la partie postérieure, et il est disposé comme un four à cuve; mais on s'en sert comme d'un fourneau fermé en plaçant à sa partie antérieure une sorte de grille au travers de laquelle les mattes liquides coulent dans le creuset.

La hauteur du fourneau, depuis les tuyères jusqu'au gueulard, est d'environ $3^m.70$; sa profondeur, depuis les tuyères jusqu'au fond du creuset, est de 50 centimètres; la distance qui sépare les centres des deux tuyères voisines est de $0^m.35$; la longueur totale du fourneau est de $2^m.40$, et sa largeur, de devant en arrière, de $0^m.94$. Ce fourneau est partagé dans le sens de la hauteur par deux cloisons en trois compartiments. Ces cloisons descendent jusqu'à environ 2 mètres au-dessus des tuyères. La paroi antérieure est verticale; la paroi postérieure a une inclinaison de 15 centimètres; elle est construite avec des briques réfractaires. Le creuset est recouvert de brasque. Les scories résultant de cette fusion contiennent en moyenne 36 à 37 pour 100 de silice.

Le sulfure de fer est divisé en fragments gros comme le poing et introduit en cet état dans l'appareil générateur d'hydrogène sulfuré. Cet appareil se charge avec 80 à 100 quintaux de sulfure, quantité qui peut fournir de l'hydrogène sulfuré pendant huit à dix semaines. Une

fois l'appareil disposé, on y verse d'abord de l'acide sulfurique faible, à 30 ou 40° Baumé, provenant du lavage des précipités de sulfure d'arsenic. Au bout d'un certain temps, on ajoute de l'acide moins fort (20° Baumé) provenant des mêmes lavages ; plus tard, on revient à l'acide à 40° Baumé. On peut admettre qu'un appareil consomme, par jour, 5 quintaux d'acide à 20° Baumé.

Pour 100 quintaux de sulfure de fer brut employé, on obtient environ 145 quintaux de sulfate de fer que l'on extrait à la manière ordinaire des dissolutions faibles retirées de l'appareil.

L'appareil à dégager le gaz se compose de deux boîtes en bois, A et B (Fig. 1), revêtues intérieurement de lames de plomb et mises en communication par un tuyau de même métal. La caisse A (large de 1m 70 et haute de 1m.56) est remplie de sulfure de fer. Cette opération se fait en enlevant complétement le couvercle C (Fig. 4) ou encore, suivant les circonstances, par le trou d'homme *b*. Une fois la caisse remplie, on remet le couvercle et on le fixe hermétiquement à l'aide de 30 écrous qui se trouvent tout autour de l'appareil, après avoir toutefois étendu une lame de caoutchouc entre le couvercle et les bords de la caisse. On introduit l'acide sulfurique par le tube *c* que porte la plaque du trou d'homme.

La caisse B est également pourvue d'un couvercle mobile D, mais il n'est pas nécessaire d'en fermer hermétiquement les joints. Elle est uniquement destinée à contenir la solution de sulfate de fer qui se forme dans la réaction et qui, refoulée par la pression du gaz, pénètre par le tuyau *a* dans la caisse B. Cette pression du gaz est due en partie à la colonne d'eau qu'a à vaincre le gaz en passant dans l'appareil laveur (Fig. 6 et 7), et en partie à ce que la sortie du gaz est réglée par une soupape en plomb garnie de caoutchouc, de telle sorte qu'il y ait toujours une certaine pression dans le générateur. Cette pression est indiquée par un manomètre à mercure fixé dans une garniture métallique *z*, que porte le couvercle *c* de la caisse A.

Supposons maintenant, par exemple, que le dégagement du gaz soit très-violent et plus abondant qu'il n'est nécessaire aux besoins de l'opération : l'excès de pression fait passer une certaine quantité de liquide dans la caisse auxiliaire B ; une quantité correspondante de sulfure de fer est mise à nu et soustraite à l'action de l'acide et le dégagement du gaz se ralentit. Aussitôt que la pression vient à baisser, une nouvelle quantité de liquide passe de B en A et le dégagement se trouve activé de nouveau. Quoique le couvercle D de la caisse B ne soit pas à fermeture hermétique, il pourrait se faire que les écrous fussent trop serrés et la caisse trop complétement fermée. Dans ce cas, l'air contenu en B se trouverait comprimé et ce surcroît de pression nuirait au fonctionnement régulier de l'appareil. Pour obvier à cet inconvénient, le couvercle D porte une ouverture par laquelle l'air peut sortir quand la caisse B se remplit de liquide.

Les figures montrent que la caisse A est très-solidement construite, ainsi que son couvercle ; les angles sont protégés par des lames de fer. La caisse est en outre soutenue des quatre côtés par de fortes tiges de fer fixées à vis, et le couvercle est maintenu par deux colonnes *dd* qui s'appuient sur la charpente du bâtiment. Les pièces en fer qui se trouvent dans l'intérieur de la caisse sont naturellement recouvertes d'une couche de plomb et soudées aux lames de plomb qui garnissent l'appareil.

Dans le cas où il se forme des cristaux de sulfate de fer dans l'appareil, il faut pouvoir les éliminer rapidement. A cet effet, les deux caisses A et B contiennent chacune un tuyau de vapeur placé près du fond. Lorsqu'on veut vider l'appareil du liquide qu'il contient, on soutire ce dernier par le tube *f*.

Immédiatement sur le fond de la caisse A est placée une couche de ciment inattaquable par l'acide ; on laisse cependant dans cette couche une rigole suivant l'axe des tubes *a* et *f*. Sur cette couche, on dispose en rayons de nouvelles couches de ciment qui servent de support à un crible de plomb *g*, composé de quatre morceaux. Sur ce crible, on place le sulfure de fer. Lorsqu'on veut nettoyer l'appareil, on enlève les quatre plaques dont est formé le crible et on extrait les résidus argentifères par les quatre trous d'homme latéraux *h*.

Pour la purification de 100 quintaux d'acide des chambres, il faut compter en moyenne une dépense de 75 kilogrammes de pierre sulfureuse.

II. — Précipitation de l'arsenic.

L'acide des chambres à 50° Baumé est soumis tel quel et sans être chauffé au traitement par l'hydrogène sulfuré. L'appareil dans lequel se fait la précipitation et que nous allons décrire peut aisément purifier par jour 300 quintaux d'acide sulfurique, qui, *après un seul traitement*, se trouve complétement privé d'acide arsénieux.

L'appareil à précipitation est représenté par les figures 8 à 14. Il se compose d'une tour quadrangulaire de 1m.13 de large sur 1m.70 de long et 5 mètres de haut. Afin de pouvoir soutirer l'acide, on place cette colonne à une hauteur d'environ 1m.85 au-dessus du sol, de sorte que le sommet de l'appareil se trouve à une hauteur de 6m.80. Les quatre angles de l'appareil sont formés par quatre forts montants de bois reliés entre eux, en haut et en bas, par un châssis. Ces montants sont, en outre, maintenus à l'une de leurs extrémités par des tiges de fer à écrous. Entre les montants se trouvent des planches et des traverses destinées à soutenir et à protéger les lames de plomb qui forment les parois intérieures de l'appareil. Ces lames de plomb sont fixées comme on le voit dans la figure 8 (élévation) et dans la figure 9 (plan), au moyen de lames de plomb recourbées en crochet qui sont soudées aux parois et clouées sur les traverses. Les parois métalliques, composées chacune d'une seule lame de plomb, du poids de 5 kilogrammes par 10 décimètres carrés, sont en outre rabattues à leur partie supérieure et clouées au côté extérieur du cadre en bois. Elles sont soudées entre elles au moyen de soudures autogènes. Les côtés étroits de la colonne portent des trous d'homme *tt*, indiqués dans les figures 8 et 10.

L'hydrogène sulfuré arrive en *k* à la partie inférieure de la tour. Si le gaz n'était pas mélangé d'air et même, malgré l'emploi des flacons laveurs, de vapeur d'eau, on pourrait maintenir l'appareil complétement fermé et n'y introduire que la quantité d'hydrogène sulfuré exactement nécessaire pour précipiter tout l'arsenic. Mais, comme il n'en est pas ainsi, l'appareil doit porter un tuyau de dégagement pour les gaz non absorbés et qui nécessairement entraînent une certaine quantité d'hydrogène sulfuré. Ce tuyau est placé à la partie supérieure de la tour.

A l'intérieur de la tour sont disposées vingt-quatre séries de lames de plomb réunies deux à deux, de manière à former des toits ayant pour base et pour hauteur 142 millimètres. Ces lames sont de même épaisseur que celles qui forment les parois de l'appareil; elles sont soudées ensemble à la partie supérieure. Les deux côtés inférieurs de ces toits sont dentelés en scie, comme on le voit dans la coupe longitudinale (Fig. 11). De cette façon, on assure la division de l'acide et on l'empêche de couler de toit en toit sous forme de filets continus. L'acide, en effet, tombe goutte à goutte de la pointe de chaque dent, et ces gouttes, venant se briser sur les toits inférieurs, se trouvent encore divisées, de sorte que le liquide est parfaitement en contact avec le gaz. Chaque série se compose de neuf de ces toits, et les séries sont disposées de telle sorte qu'à chaque intervalle entre deux toits (1) corresponde un sommet dans la série placée immédiatement au-dessous, afin que les gouttes, en tombant, rencontrent de suite une nouvelle surface sur laquelle elles viennent se briser. D'après cette organisation, sur deux séries, il y en a une dont les côtés sont formés par des demi-toits. La longueur de ces toits est de 1 mètre; ils ne sont pas fixés à demeure, mais simplement posés sur des tasseaux triangulaires en bois que l'on a revêtus de plomb avant de les fixer. Ces tasseaux forment une saillie d'environ 70 millimètres, de sorte que les toits portent de chaque côté de 24 millimètres. Dans le sens vertical, la distance entre les tasseaux est de 177 millimètres; les toits ayant une hauteur de 142 millimètres, il reste donc 35 millimètres d'intervalle entre les séries.

L'acide arrive en *l* sur le couvercle de l'appareil par neuf tubes de plomb terminés en entonnoir à leur partie supérieure et dans lesquels vient d'abord tomber l'acide au sortir des robinets qui en règlent l'écoulement (2).

---

(1) L'intervalle entre deux toits est de 47 millimètres.

(2) Au lieu de cette disposition embarrassante qui oblige à surveiller non-seulement la régularité de l'écoulement de la masse totale de l'acide, mais encore celle de chaque robinet, on pourrait employer une roue à

Le couvercle de la tour à précipitation est partagé en neuf compartiments par des cloisons *m*, de 106 millimètres de hauteur, et disposées dans le même sens que les toits. Les centres de ces compartiments correspondent aux sommets des toits de la première série. A l'intérieur de chaque compartiment est soudée une auge rectangulaire en plomb, *i*, qui forme, avec les cloisons verticales et les parois de la tour, les bords d'une fermeture hydraulique. Cette fermeture est complétée par neuf capsules *n*, dont les bords plongent dans l'acide sulfurique.

Au milieu de chaque capsule *n* est une petite cuve à bascule (Fig. 11 et 14) supportée par deux fortes lames de plomb dur soudées aux deux côtés de la capsule. Ces cuves à bascule sont alimentées par les neuf tubes *l*, indiqués plus haut, et l'acide se trouve distribué également et s'écoule dans l'appareil par le fond des auges *i*, par deux séries de petits trous de 2 millimètres de diamètre.

Une des cuves à bascule est représentée séparément par la figure 14. Les deux pièces qui relient l'axe à la cuve elle-même sont en plomb dur; l'axe est formé par un tube ou une baguette de verre. Aux endroits où les cuves à bascule viendraient frapper sur les capsules sont fixés des morceaux de caoutchouc *r*. Ces lames de caoutchouc sont maintenues par quatre bandes de plomb que l'on soude d'abord à la capsule et que l'on rabat ensuite, une fois la lame de caoutchouc mise en place.

Les capsules sont en outre pourvues chacune de deux poignées, car il est nécessaire de temps en temps de les enlever pour déboucher les petits trous qui se trouvent obstrués par du sulfure d'arsenic.

Comme le couvercle de la tour ainsi constitué est assez lourd, il a besoin d'être soutenu; c'est pourquoi il est posé sur huit barres de fer recouvertes de plomb, correspondant chacune à une des cloisons *m*. Ces barres sont supportées par deux tasseaux triangulaires en bois recouvert de plomb. Les capsules doivent être faites avec des lames de plomb épais, de 7 kilogrammes $^1/_2$ au moins par 10 décimètres carrés; pour le revêtement des tasseaux, il suffit de plomb laminé de 3 kilogrammes par 10 décimètres carrés. Les autres parties de l'appareil sont construites avec des lames de 5 kilogrammes par 10 décimètres carrés.

Les toits de plomb ne doivent pas être soudés à poste fixe, car il peut arriver, quoique le cas se présente rarement, que les intervalles entre ces toits se trouvent obstrués par du sulfure d'arsenic. La plupart du temps, il suffit pour les dégager d'injecter de la vapeur d'eau dans la colonne. Mais il arrive que cette opération fait fondre en partie et adhérer plus fortement les masses de sulfure d'arsenic, de sorte que la mise en état de l'appareil est alors fort difficile et désagréable.

III. — Filtration et lavage du sulfure d'arsenic.

Quelque simple que puisse paraître la filtration de l'acide et le lavage du précipité, lorsqu'on a affaire à de grandes quantités d'acide et qu'on veut opérer uniquement par repos et décantation, ces opérations sont une source d'embarras et de frais. Elles nécessitent une grande quantité d'eau, beaucoup de récipients et une grande étendue de terrain. Les lavages durent fort longtemps et emploient beaucoup de monde. Plus on peut filtrer et laver vite, moins il faut de main-d'œuvre et d'espace, moins les frais sont considérables. A ce point de vue, la disposition adoptée à Freiberg est fort avantageuse, et il sera d'autant plus utile de la décrire que le principe sur lequel elle repose peut être appliqué, avec quelques modifications de l'appareil, à d'autres opérations analogues.

Indépendamment de l'appareil de Freiberg, ce principe a d'ailleurs été déjà appliqué, car l'appareil de Rosenthiel, pour la filtration des matières colorantes (1), repose également sur la filtration au moyen de la pression de l'air.

---

réaction; il n'y aurait alors besoin que d'un robinet. Cette roue serait placée au centre d'une cuvette de plomb partagée en neuf secteurs égaux. Pendant la révolution de la roue, ces secteurs recevraient des quantités égales d'acide que des tubes de plomb conduiraient à l'appareil à précipitation. Cette roue pourrait être à une certaine distance de la tour, ce qui exigerait seulement des tubes plus longs et laisserait le couvercle de l'appareil complétement dégagé.

(1) *Journal de Dingler*, 1873, vol. CCX, p. 446.

La seule différence, d'ailleurs peu importante, qu'il y ait entre ces deux dispositions, consiste en ce qu'à Freiberg on emploie la vapeur d'eau pour produire le vide, tandis que Rosenthiel, autant que nous nous le rappelons, opère le vide par une sorte de machine pneumatique. Il serait d'ailleurs facile d'adapter la vapeur à l'appareil de Rosenthiel, comme on va le voir par la description suivante :

L'appareil est représenté par les figures 15 à 17. A représente la chaudière qui produit le vide, B le vase dans lequel se fait la filtration et le lavage.

Comme chaudière, on s'est servi d'une petite chaudière à vapeur, d'environ 0m.55 de diamètre et 1m.70 de long. Plus la chaudière employée est grande, plus il faut employer de vapeur d'eau pour produire le vide ; mais une grande chaudière garde plus longtemps le vide. Une chaudière des dimensions que nous venons de donner devrait suffire pour une exploitation encore plus importante que celle de Freiberg.

La chaudière A est mise en communication par le robinet *a* avec un générateur de vapeur ; le robinet *b* restant ouvert et *c* fermé, on fait entrer la vapeur dans l'appareil. L'air se trouve chassé en partie et s'échappe avec l'eau de condensation par le robinet *b*. Dès que la vapeur commence à sortir en *b* en assez grande quantité, on ferme ce robinet, on ferme, en outre, *a*, et on laisse la chaudière se refroidir pendant quelque temps, afin que la vapeur qu'elle contient puisse se condenser.

On ouvre alors le robinet *c* qui met la chaudière en communication avec l'espace contenu au-dessous de la couche filtrante de la caisse *b*. Cette caisse a été préalablement remplie de l'acide à filtrer, dont on ajoute continuellement de nouvelles quantités à mesure que le niveau baisse, afin qu'il ne se produise dans la couche de sulfure d'arsenic aucune fissure susceptible de permettre la rentrée de l'air. Quand on ouvre le robinet *c*, il s'établit un équilibre de tension entre A et l'espace contenu au-dessous de la couche filtrante, et le mercure monte dans le manomètre *o*. On ferme alors de nouveau *c*, on ouvre *a* et *b*, et on chasse par de la vapeur l'air qui se trouve en A. On referme *b* et *a*, on laisse la chaudière se refroidir, puis on ouvre encore *c* et on augmente ainsi le vide existant au-dessous de la couche filtrante, ce que l'on reconnaît au niveau du mercure dans le manomètre. On continue ainsi jusqu'à ce que le manomètre indique une diminution de pression de $^2/_3$ ou de $^3/_4$ d'atmosphère ; on n'a alors qu'à faire attention à ce que la caisse B soit constamment remplie de liquide.

De cette façon, on peut faire fonctionner en même temps un grand nombre d'appareils à filtrer, sans interrompre le travail de l'appareil B. Aussitôt, en effet, que l'on a produit en B un vide suffisant, on ferme *c* et on met la chaudière A, au moyen d'autres robinets c^1, c^2....., en communication avec les autres appareils B^1, B^2....., et l'on opère comme nous venons de le dire. On peut ainsi simultanément filtrer et laver dans un certain nombre d'appareils et faire le vide dans d'autres.

Les robinets *a*, *b* et *c*, c^1, c^2..... plongent dans des vases remplis d'eau pour empêcher que l'air puisse rentrer, si ces robinets ne fermaient pas tout à fait hermétiquement. Le vase dans lequel plonge le robinet *b* est muni d'un tuyau de dégagement *d*, par lequel on peut laisser écouler l'eau de condensation.

Les appareils à filtrer B sont disposés de la manière suivante : Les caisses elles-mêmes sont construites en bois de 47 millimètres d'épaisseur ; elles ont 1m.14 de large sur 1m.70 de long et 0m.57 de haut, elles sont doublées de plomb. Pour offrir plus de résistance à la pression atmosphérique, le fond de ces caisses est renforcé par une planche *e* (Fig. 17) qui empêche que les lames de plomb dont les caisses sont garnies ne soient déformées par la pression extérieure. On enduit ces planches *e* de plusieurs couches de goudron chaud ; on peut aussi les recouvrir de plomb. Elle sont fixées contre les parois des caisses au moyen de vis dont les têtes sont plombées. Entre elles et les parois on étend une couche de ciment goudronneux préparé en mêlant de l'argile à du goudron légèrement chaud et qui, en se refroidissant lentement, forme une masse très-dure. Sur le fond de chaque caisse est placée une couche de ciment inattaquable par l'acide. Sur cette couche en est une seconde dans laquelle sont pratiquées des rigoles de 12 millimètres de largeur, aboutissant à une rigole centrale. Cette dernière communique avec un tuyau d'écoulement *l*, soudé au fond de la caisse. Ce tuyau d'écou-

lement débouche dans le vase *c*, avec la paroi duquel il est soudé et d'où partent également les tubes qui aboutissent au manomètre *o* et à la chaudière A.

De cette façon, il ne peut entrer d'acide, ni d'eau de lavage dans le manomètre ou dans la chaudière, en supposant toutefois que le tube *m*, par lequel l'acide s'écoule du vase *c* dans le vase à déversement *n* situé au-dessus du bac collecteur D, ait une longueur plus grande que celle de la colonne d'eau soulevée par la pression atmosphérique.

Au-dessus des couches de ciment mentionnées plus haut se trouve, dans la caisse B, une couche de fragments de quartz; cette couche s'élève jusqu'à la partie supérieure des planches *e*; elle est formée, à sa partie inférieure, de fragments gros environ comme une noisette, et, à sa partie supérieure, de fragments beaucoup plus petits. Sur cette couche de quartz *n* est placée une lame de plomb percée de petits trous, et, au-dessus de cette lame, une couche *m* de sulfure d'arsenic réduit en poudre provenant des résidus de la purification du réalgar.

Lorsqu'on remplit ces filtres d'acide, il faut avoir soin que cette dernière couche, dont la partie supérieure est à 283 millimètres au-dessus du fond de la caisse, ne soit pas remuée par le filet d'acide. C'est pourquoi, au commencement de l'opération, on met une lame de plomb au-dessous du jet d'acide.

Lorsqu'on remarque que, le vide étant convenablement fait, la filtration est trop lente, il faut enlever des caisses les couches *m* et *n*, ainsi que la plaque percée, et les débarrasser du sulfure d'arsenic en les lavant dans l'eau. Cette opération n'a besoin d'être faite que toutes les deux ou trois semaines.

Il nous reste à dire quelques mots sur la manière dont doivent être placés les appareils pour rendre les opérations aussi aisées que possible.

Si le sol de l'usine est incliné, on dispose les appareils que nous venons de décrire au-dessous des chambres de plomb et au-dessus des chaudières à évaporation. De cette façon, l'acide des chambres arrive dans les tours à précipitation sans qu'on ait besoin de l'élever, et il en est de même lorsqu'il s'agit de faire arriver l'acide filtré dans les chaudières à évaporation.

Lorsque le sol de l'usine ne présente pas d'inclinaison, l'acide filtré doit être élevé à un niveau supérieur à celui des chaudières. A Freiberg, au sortir des tours à précipitation, l'acide, encore mélangé de sulfure d'arsenic, est monté à un étage supérieur où est installé le filtre (mais non toutefois la chaudière à faire le vide). On peut ainsi amener l'acide à un niveau supérieur à celui des chaudières à évaporation, et les eaux de lavage au premier étage, à portée de l'appareil générateur d'hydrogène sulfuré. On pourrait établir l'appareil générateur au rez-de-chaussée, mais alors on aurait moins de facilité pour l'écoulement des solutions de sulfate de fer.

Plusieurs monte-jus et une puissante machine pneumatique sont en outre indispensables à la mise en œuvre de l'appareil. (*Journal de Dingler.*)

NOTICE SUR LE DOSAGE DU CUIVRE ET DE QUELQUES AUTRES MÉTAUX PAR L'ÉLECTROLYSE.

(*Bulletin de la Société d'encouragement.*)

(Communiquée par la direction supérieure des mines et usines du Mandsfeld, à Eisleben) (1).

La notice : « Sur le dosage du cuivre dans les schistes d'après des méthodes primées, » qui a été insérée dans le *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1869, Heft 1", puis dans le *Zeitschrift*

(1) La traduction de cette notice, faite par M. O. Loiseau, ingénieur, nous a été remise par MM. Œschger et Mesdach, qui emploient ces procédés dans les laboratoires de leurs établissements.

für das Berg-Hütten und Salinen Wesen, 17 Band (1869), pages 341 et suivantes, enfin dans le *Berg-und Hüttenmunnischen Zeitung,* contient la description de deux méthodes qui ont été primées : l'une, de M. le docteur Steinbeck, est basée sur le titrage, par le cyanure de potassium, de solutions préparées dans des conditions déterminées ; l'autre, de M. C. Luckow, consiste dans la séparation du cuivre à l'état métallique, par le courant galvanique.

Dans les conclusions de ce travail, on signalait déjà les avantages qu'aurait sur les autres méthodes le procédé de dosage du cuivre par voie d'électrolyse. Plusieurs de ces avantages ont été indiqués, bien qu'on dût se dire alors que certains phénomènes demeuraient inexpliqués, que certaines perturbations restaient à écarter, et que les modes d'essais employés jusqu'alors pour le dosage du cuivre dans les schistes devaient s'étendre à la détermination de ce métal dans des substances de teneurs en cuivre très-variables et de compositions diverses. Alors, déjà, on exprimait l'espoir de pouvoir employer le procédé d'électrolyse pour des substances riches en cuivre, bien que les recherches faites dans ce but n'eussent pas encore abouti ; l'ensemble des expériences ne suffisait pas encore pour permettre d'appliquer l'électrolyse à toutes les prises d'essais provenant des minerais de Mansfeld.

La présence de grandes quantités de fer était nuisible ; la couleur du dépôt de cuivre faisait souvent présumer la séparation simultanée d'une autre substance. Ces causes d'inexactitude n'étaient pas de nature à recommander le procédé d'électrolyse pour la plupart des substances cuivreuses, ou au moins pour tous les cas qui se présentaient.

Depuis lors, cette manière de procéder s'est modifiée.

Par des études suivies, par une série d'expériences, souvent par une simple manipulation, en général par des changements facilement praticables dans le mode d'opérer, on est arrivé à étendre considérablement le cercle d'application de ce procédé, et à y apporter déjà aujourd'hui un degré remarquable de perfection.

Toutefois, la solution n'est pas encore complète. Les efforts sont actuellement dirigés vers la simplification des batteries, leur installation à peu de frais, et la production certaine d'un courant électrique continu dont on puisse à volonté régulariser la force. Dès à présent, il est permis d'espérer que l'on arrivera à une plus grande simplicité du procédé et que son emploi se généralisera pour les séparations des métaux.

Déjà, dans les premiers mois de l'année 1869, on avait réussi à doser le cuivre dans des « Spursteinen » renfermant environ 65 pour 100 de cuivre et 3 à 7 pour 100 de fer, en employant un courant électrique deux à trois fois plus fort que celui dont on se serait servi pour les schistes, et en agrandissant le cylindre de platine destiné à recevoir le dépôt.

Par contre, pour le dosage du cuivre dans des « Rohsteinen » renfermant de 17 à 24 pour 100 de fer, on rencontrait des difficultés consistant en ce que l'action du bioxyde d'azote sur l'oxydule de fer s'exerçant simultanément avec la réduction du cuivre faisait apparaître à l'électrode négative une coloration brun noirâtre de la solution métallique, laquelle augmentait à mesure que le cuivre se déposait, et toujours à l'extérieur du cylindre de platine où l'action de l'acide était faible, tandis que, à l'intérieur du cylindre où l'acide libre agissait, aucune séparation semblable n'était apparente. C'est cette remarque qui a donné l'indication du changement à faire au cylindre de platine où le cuivre se dépose.

On a construit un cône de platine et pris soin que l'acide se distribue uniformément à l'intérieur comme à l'extérieur de ce cône ; nous reviendrons tout à l'heure sur cet objet. Déjà, dans le courant de 1869, on était arrivé à une disposition telle, que toutes les substances ne contenant pas d'arsenic, d'antimoine et de bismuth (ces métaux se précipitent sur le cuivre et le colorent en noir) étaient essayées pour cuivre, par le procédé d'électrolyse, au laboratoire d'Eisleben. De nombreux essais comparatifs ont démontré que cette méthode donne des résultats plus exacts que la méthode de dosage suédoise et celle de Rose, aujourd'hui abandonnées.

PROCÉDÉ DE DOSAGE, PAR L'ÉLECTROLYSE, DU CUIVRE CONTENU DANS LES MATIÈRES RICHES DE COMPOSITIONS DIVERSES ET DANS LES SCORIES.

L'électrolyse dégageant les métaux de leurs solutions nitriques, il faut tout d'abord dissoudre les matières à essayer dans l'acide nitrique ; on ne peut cependant opérer ainsi

que pour le cuivre métallique, les alliages de cuivre purs et les oxydes (cendres cuivreuses). La dissolution opérée, on évapore l'excès d'acide resté libre ou on le neutralise par l'ammoniaque, afin d'établir la proportion exacte d'acide nitrique libre nécessaire à la réussite de l'opération (20 vol. d'acide de 1.2, poids spécifique, pour 200 vol. de liquide).

Les minerais et produits d'usines qui ne se dissolvent pas complétement dans l'acide nitrique doivent être traités par l'acide sulfurique concentré ; dans cette catégorie se trouvent les combinaisons avec le soufre («Spursteine, Rohsteine, » etc.). Le soufre, qui se dépose en petites boules ou en masses jaunes, n'est pas toujours pur de tout cuivre, c'est pourquoi il est préférable d'employer l'eau régale et l'acide sulfurique comme le plus sûr mode de séparation, même pour les substances qui sont décomposées par l'acide nitrique. On doit traiter de la même manière les produits cuivreux grillés, les poussières et les minerais dont la composition n'est pas connue.

On sait que la masse doit être évaporée avec soin jusqu'à siccité dans des capsules en porcelaine. L'acide sulfurique en excès doit être expulsé et le soufre séparé est brûlé ; puis on ajoute de l'acide nitrique du degré voulu et en quantité suffisante pour la dissolution de la masse saline sur le bain de sable. L'acide sulfurique, combiné à l'oxyde métallique, qui sera rendu libre par la séparation du cuivre, ne nuit en rien ; le cuivre séparé d'une telle solution se fixera plutôt avec une belle couleur à l'électrode négative de platine. L'électrolyse des « Rohsteine » et autres corps riches en fer, comme aussi des minerais et produits très-riches en cuivre, conduit à des résultats exacts, si la substance a été complétement dissoute de la manière indiquée et soumise ensuite à un courant galvanique assez fort pour que le cuivre adhère solidement à la feuille de platine et ne se dépose pas à l'état grenu, auquel cas il se détacherait facilement.

Le temps nécessaire pour que le dépôt se fasse complétement varie avec la teneur en cuivre ; des substances très-riches en cuivre exigent plus de douze heures. On opère sûrement quand on laisse agir l'appareil galvanique environ dix-huit heures, de manière à terminer ainsi journellement un essai avec chaque batterie.

Les batteries elles-mêmes diffèrent dans leur construction de celles décrites précédemment par Meidinger ; celles-ci consistent en trois éléments et sont suffisantes pour faire les essais de schistes, scories et minerais pauvres. La force du courant ne peut qu'être faible pour de tels essais. Il suffit de vingt-quatre heures pour effectuer deux essais avec chaque batterie, l'un terminé de jour et l'autre s'achevant pendant la nuit.

Les batteries plus fortes, pour l'électrolyse des minerais et produits d'usines plus riches en cuivre, comprennent six éléments construits d'après la modification de l'élément de Meidinger, indiquée par le docteur Pinkus. Chaque élément se compose d'un fort cylindre en verre, haut de $0^m.28$, large de $0^m.18$, sur le fond duquel se trouve un disque en cuivre, épais de $0^m.001$, d'un diamètre en rapport avec celui du cylindre, et auquel est soudé un fil conducteur en cuivre placé verticalement. A peu près à mi-hauteur du cylindre est suspendu, par trois fils de cuivre soudés, un disque en zinc d'environ $0^m.02$ d'épaisseur et d'un diamètre un peu plus faible que celui du vase. Ce disque est pourvu, au milieu, d'une ouverture d'environ $0^m.04$ de diamètre. Un des fils de suspension sert en même temps de pôle. Afin que le fil partant de la rondelle de cuivre ne touche dans aucun cas le disque du zinc, il est entouré d'un tube en verre mince.

Un point particulièrement important pour l'assemblage des éléments est l'écartement entre le disque de cuivre et le disque de zinc. Plus ceux-ci sont écartés l'un de l'autre, plus faible est la force électrique de chaque élément séparé, et plus grand doit être le nombre d'éléments d'une telle batterie pour produire un courant de force déterminée. Ainsi une batterie de quatre éléments dont les rondelles de cuivre et de zinc sont éloignées de 3 pouces, donne une force de courant mesurée par un dégagement en une demi-heure de 100 à 120 centimètres cubes d'hydrogène au voltamètre, tandis que six éléments dont les disques sont éloignés de € pouces ne produisent dans le même temps qu'un courant correspondant à 80 à 100 centimètres cubes d'hydrogène.

Les premières batteries de quatre éléments ont une durée d'au moins cinq semaines, et produisent une force de courant suffisante pour les essais de cuivre. Elles ont l'avantage de

ne demander qu'un faible capital et un moindre emplacement, ce qui leur donne une supériorité décisive sur les batteries de six éléments avec 6 pouces d'espace entre les disques, dont la durée se prolonge de six à sept semaines, parce que la quantité de liquide pour la réception du sulfate de zinc est plus grande que lorsque les disques sont plus rapprochés.

Il est à remarquer que la température du laboratoire a une influence marquée sur les effets des batteries ; ainsi, dans les froides journées d'hiver, il faudra avoir soin de chauffer jour et nuit. Si on néglige cette précaution, les essais soumis, la nuit, à l'action du courant électrique ne s'achèvent pas par suite de l'abaissement de la température.

L'établissement de la batterie est simple. On remplit le cylindre presque complétement avec de l'eau de pluie, ou toute autre eau bien pure. On y dissout 10 onces de sulfate de magnésie, puis on y place le disque de cuivre et on suspend la rondelle de zinc. Vient ensuite la réunion de six éléments en une batterie au moyen de pinces à vis. L'action commence aussitôt qu'on a placé sur chaque élément un ballon en verre rempli de sulfate de cuivre cristallisé et d'eau, dans le col duquel passent au travers d'un bouchon deux tubes en verre de $0^m.004$ de diamètre intérieur. Ces tubes passent par l'ouverture du disque en zinc et se terminent à environ $0^m.07$ au-dessus de la rondelle de cuivre.

De l'un de ces tubes s'écoule une solution concentrée de sulfate de cuivre, pendant que par l'autre monte dans le ballon la solution de sulfate de zinc dont la légèreté spécifique augmente successivement. Au commencement, la solution de sulfate de cuivre coule assez fort ; mais, lorsqu'elle a atteint les tubes, elle ne coule plus qu'autant que le courant galvanique décompose la solution de sulfate de cuivre.

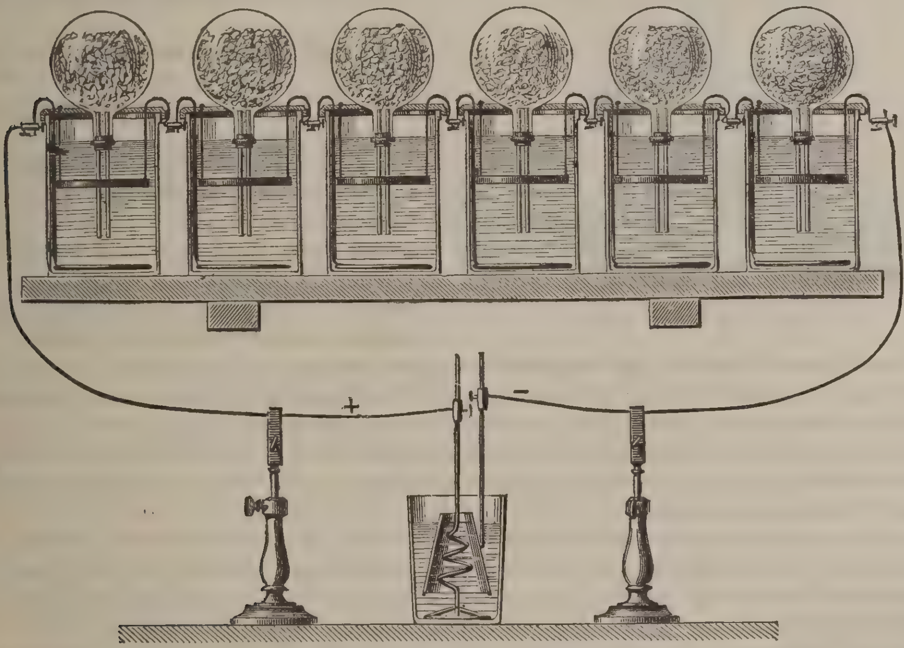


FIG. 1. — Batterie de six éléments.

Un couvercle en bois, percé, au milieu, d'un trou pour le passage du col du ballon, sert de support à celui-ci et protége l'appareil contre une casse trop facile.

Une batterie peut rester en marche presque continue pendant six à huit semaines, sans qu'il soit nécessaire d'y ajouter de l'acide sulfurique ou d'y donner des soins spéciaux. La force du courant se développe de plus en plus au commencement, puis elle se perd successivement. Lorsque la force du courant est devenue insuffisante, que le liquide est trop chargé de sulfate de zinc et que la rondelle de zinc est recouverte d'une forte couche de cuivre, il faut nettoyer la batterie. Cette opération se fait en enlevant le cuivre déposé, en employant

une nouvelle solution de sulfate de magnésie, en remplissant le ballon avec du sulfate de cuivre, dont on prend 7 à 8 livres, enfin en changeant la rondelle de zinc quand cela paraît nécessaire, ce qui arrive après un laps de temps de quatre à six mois.

Il y a actuellement douze de ces grandes batteries (72 éléments) et autant de petites dans le laboratoire d'Eisleben. Les premières permettent à une personne d'achever douze essais par jour ; à l'aide des dernières, une seule personne peut également en faire facilement vingt-quatre.

Les grandes batteries possèdent l'avantage d'être plus faciles à surveiller, plus propres et plus économiques ; elles sont plus simples, plus faciles à nettoyer et donnent un courant plus fort et plus constant. Une telle batterie est représentée FIG. 1 (voy. p. 35).

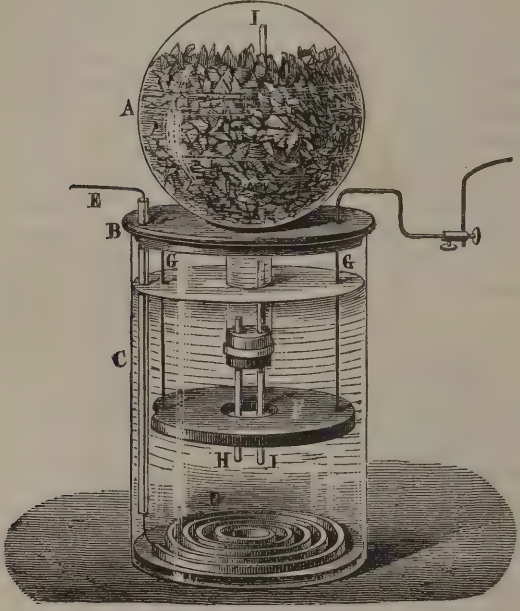


FIG. 2. — Élément de batterie.

La FIG. 2 représente à une plus grande échelle un élément de batterie :

A, ballon de verre rempli de sulfate de cuivre et fermé par un bouchon traversé par deux tubes de verre.

B, couvercle en bois recouvrant le vase C.

C, vase cylindrique renfermant le sulfate de magnésie.

D, spirale en cuivre communiquant avec le fil de cuivre E (dans l'origine, au lieu de cette spirale il y avait un disque).

E, fil de cuivre passant dans un tube de verre.

F, disque en zinc tenu par des tiges de cuivre G.

H, tube en verre servant à l'écoulement du sulfate de cuivre.

I, tube montant à la partie supérieure du ballon A et y amenant la solution de sulfate de zinc.

Pour l'électrode négative en platine, il convient d'employer une feuille de platine, tournée en tronc de cône ouvert aux deux bouts et muni de fentes longitudinales.

Cette forme ne prévient pas seulement les pertes provenant de projections de gouttes d'acide au pôle positif (spirale), elle établit aussi par les fentes une répartition indispensable pour les substances très-riches en fer, de l'acide restant libre à l'intérieur du cône, sur l'extérieur de celui-ci ; on évitera par là la réduction partielle de l'oxyde de fer en oxydule, la transformation de l'acide nitrique libre en oxyde azotique, et même la coloration en noir brunâtre du liquide à essayer.

La force du courant est nécessaire en ce sens que le dégagement d'acide sous l'influence de courants faibles n'est que peu important et ne suffit pas à paralyser complétement les phénomènes de réduction, tandis que de forts courants opèrent plus facilement sans causer le moindre préjudice.

On peut, il est vrai, arriver au même résultat avec la forme cylindrique pour l'électrode négative en platine, en employant une double spirale qui laisse de l'acide libre à l'extérieur comme à l'intérieur du cylindre ; mais cette dernière disposition exigeant du fil de platine plus fort et en plus grande quantité, et par conséquent une plus forte dépense, il est préférable d'employer, comme la FIG. 1 l'indique, la combinaison d'une simple spirale et du cône de platine.

Les FIG. 3 et 4 représentent en sections verticales et en plans le cône et la spirale indiqués à une plus petite échelle FIG. 1. Voici quelques indications spéciales sur le mode de procéder :

Pour la dissolution des matières riches en cuivre, on prend 2 grammes que l'on place dans

une capsule de porcelaine à fond rond, de $0^{m}.14$ de diamètre et $0^{m}.06$ de profondeur ; on dissout par 40 cent. cubes d'eau régale (ou d'acide nitrique), avec addition de 4 cent. cubes d'acide sulfurique étendu d'une fois son volume d'eau. Il va sans dire que, la dissolution opérée, on évapore l'eau et les acides libres, et on brûle le soufre avec précaution, afin d'éviter des pertes.

Lorsque la liqueur est clarifiée, on filtre la dissolution de sulfate neutre dans un vase de Berlin de $0^{m}.08$ de diamètre intérieur et $0^{m}.12$ de haut. A environ $0^{m}.095$ au-dessus du fond, se trouve une ouverture de $0^{m}.011$ de diamètre pour la décantation du liquide acide. Le vase sera rempli jusqu'à la marque de 200 centimètres cubes. Le degré de dilution ainsi indiqué, on ajoute 20 centimètres cubes d'acide nitrique. Si l'on veut faire servir ce liquide, après la séparation du cuivre, à la détermination d'autres corps, on choisit des verres munis, à environ $0^{m}.02$ sous le bord supérieur, d'un tube en verre recourbé en siphon.

Fig. 3. — Coupe et plan du cône.

Fig. 4. — Coupe et plan de la spirale.

Dans la solution bien remuée, on place le cône de platine pesant environ 20 grammes, de façon que, surtout pour les fortes teneurs en fer, l'écartement entre celui-ci et le pied de la spirale soit à peine de $0^{m}.005$; pour des solutions très-riches en cuivre, on peut porter cet écartement à $0^{m}.01$. La spirale servant d'électrode, faite de fil mince de platine, pèse environ 16 grammes.

Autrefois on trouvait suffisant, pour des teneurs faibles en cuivre, un courant d'une force exprimée par 16 à 20 centimètres cubes d'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau pendant trente minutes par un simple voltamètre ; aujourd'hui, il faut, pour la séparation du cuivre, dans des matières riches en fer, faire agir, pendant dix-huit à vingt heures, un courant capable de donner 100 à 120 centimètres cubes d'hydrogène en trente minutes. Si la teneur en fer est minime, on se servira d'un courant de force exprimé par 75 à 100 centimètres cubes d'hydrogène dégagé en trente minutes.

Dans ces derniers temps, on a mesuré plus simplement et plus sûrement la force du courant au moyen d'une boussole à tangentes ; il est à espérer qu'on découvrira bientôt ce qui est indispensable et ce qui est nuisible ou superflu. On s'applique à simplifier de plus en plus les batteries ; on espère même arriver à établir un certain nombre de batteries galvaniques par l'emploi d'une machine magnéto-électrique mue par l'homme ou par un moteur et réglée, quant à la force du courant, par l'intercalation d'un rhéostat de Wheatstone. On pourrait ainsi faire simultanément un grand nombre d'essais.

Dans l'espace de dix-huit heures tout le cuivre s'est séparé, adhérent et brillant sur le cône de platine. Il ne faut pourtant pas négliger de s'assurer que le liquide est bien privé de cuivre. Cette épreuve s'effectue facilement en élevant le niveau du liquide au moyen de la *pissette*. La partie supérieure du cône de platine, qui était précédemment au-dessus du niveau du liquide, est actuellement immergée. Si cette portion de la surface qui était restée brillante ne se recouvre, au bout d'une demi-heure, d'aucun enduit rouge, c'est que la précipitation du cuivre est complète, et on peut encore en avoir la certitude en ajoutant quelques gouttes de sulfide hydrique, comme il a été dit précédemment ; le courant doit continuer à agir jusqu'à ce que le liquide acide soit complétement remplacé par de l'eau, qui est amenée au fond du vase, afin que l'action dissolvante de l'acide resté libre ne puisse s'exercer sur la grande et mince surface du dépôt de cuivre. Il faut faire affluer la quantité d'eau nécessaire pour que le liquide n'ait plus de réaction acide en sortant du vase de Berlin. Si l'on veut utiliser le liquide privé de cuivre pour des analyses ultérieures, il faut, pour la décantation

de la solution, employer de l'eau distillée et non pas de l'eau de source. Le mode d'opérer après la dissolution du dépôt de cuivre a déjà été suffisamment décrit.

Dans les applications du procédé de dosage donné par Von Luckow, on avait déjà remarqué que le cuivre se recouvrait quelquefois d'un enduit brun tirant vers le noir, et que, par suite de la présence d'une substance étrangère, les résultats d'analyse étaient inexacts pour des matières très-pauvres. Cet enduit était en quantité si minine, que l'on ne pouvait avec certitude en déterminer la nature ; il se présentait le plus souvent dans les essais de scories, pour lesquels on trouvait alors une teneur un peu trop élevée.

Par des recherches synthétiques, il a été établi que l'arsenic et même le sélénium étaient séparés par le courant galvanique, mais plus tard que le cuivre, lequel se trouvait ainsi recouvert par ces autres substances. La quantité en était toujours, il est vrai, très-petite, mais c'est à leur présence qu'on devait attribuer le surplus de poids, insignifiant du reste, qui avait été constaté.

L'antimoine et le bismuth ne se sont pas encore rencontrés dans les schistes du Mansfeld, ni dans les produits d'usines. Tout récemment, on a démontré que le sélénium pouvait se séparer complétement des solutions nitriques par le courant électrique. Dans nombre de cas cependant, il semble que la coloration gris noir du cuivre, quelquefois irisée, doive être attribuée à l'existence, dans la solution, de traces d'acide chlorhydrique ; une addition de cet acide en quantité très-minime produit les phénomènes observés.

Tout le plomb contenu dans la solution se sépare, surtout comme peroxyde, au pôle positif, à la spirale, et on peut en déterminer le poids quand la quantité n'en est pas trop grande. Pour de grandes quantités, une partie seulement du peroxyde s'attache au platine, le reste se sépare à l'état de petites paillettes.

On étudie avec soin les conditions de ces phénomènes et on espère, de cette manière, trouver un procédé de dosage du plomb.

Il serait important de pouvoir empêcher le précipité noir de se produire et d'employer l'électrolyse d'une manière générale pour le dosage du cuivre.

Ce fait, que le cuivre se sépare le premier et que l'enduit noir ne vient qu'après, donne déjà un moyen d'arriver à un résultat utile. Il faudrait interrompre l'opération aussitôt que commencerait à apparaître l'enduit noir ; mais cette manière de procéder exigerait une surveillance presque continue, ou au moins une répétition très-sérieuse de tout essai suspect ; d'ailleurs, on n'a aucune garantie que, dans tous les cas, le cuivre soit toujours complétement séparé quand le précipité noir commence. On arrive plus sûrement à une certitude par le procédé suivant :

Lorsque le dépôt est terminé, on sort du vase, à la manière ordinaire, le cône de platine qui est recouvert du cuivre avec enduit noir, puis on lave et sèche. Alors on le fait rougir faiblement, pendant un temps assez court, sur une flamme de gaz ou d'alcool, ou dans un moufle chauffé au rouge. La substance sombre se volatilise, et le cuivre métallique est transformé en oxyde ou oxydule sans aucune perte sensible. On place ensuite le cylindre ou le cône de platine dans un petit vase de Berlin, on le relie au fil conducteur du pôle plomb ou cuivre d'une petite batterie, et on suspend au-dessus un cylindre de platine préalablement pesé et un peu plus grand que le précédent ; ce cylindre doit être relié avec le fil conducteur du pôle zinc. Cela fait, on introduit dans le vase de Berlin la quantité nécessaire soit d'acide nitrique étendu (1 d'acide pour 6 d'eau), soit d'acide sulfurique étendu (1 : 8), et on fait agir la batterie électrique. Le cuivre oxydé attaché au cylindre qui sert de spirale ou de pôle positif se dissout et se dépose avec un vif éclat métallique sur l'autre cylindre servant de pôle négatif. L'ensemble de l'opération dure ainsi quelques heures de plus que précédemment, mais on a l'avantage d'obtenir un résultat plus certain.

Il a été prouvé qu'une quantité donnée de cuivre à laquelle on avait ajouté de l'arsenic et de l'antimoine donnait, après la manipulation qui vient d'être décrite, exactement le poids primitif. Le fait même du dépôt d'enduit noir sur le cuivre facilite la volatilisation à une température modérée et garantit le platine contre toute atteinte.

Le procédé décrit n'est cependant applicable que dans le cas où l'antimoine, l'arsenic ou le sélénium ne sont qu'en petite quantité. Leur présence n'est pas alors sensiblement nuisible,

et ils n'attaquent pas le platine, parce qu'ils recouvrent le dépôt de cuivre. Mais, s'il se trouve de grandes quantités de ces matières, il ne reste d'autre mode de procéder que de saisir le moment où la séparation du cuivre est terminée et où l'enduit noir commence à se montrer. Le courant doit alors être interrompu, le cône de platine enlevé de la solution, et on opère comme il a été dit.

Des recherches ultérieures conduiront peut-être au dosage, par l'électrolyse, de l'arsenic, de l'antimoine et du sélénium.

Il paraît que, particulièrement pour les substances très-riches en fer, il est préférable d'employer l'acide oxalique au lieu de l'acide tartrique.

DOSAGE DU NICKEL ET DU COBALT PAR VOIE D'ÉLECTROLYSE.

On a été récemment assez heureux pour découvrir un procédé simple et expéditif à l'aide duquel il est possible de séparer le nickel et le cobalt des dissolutions métalliques et de les doser ensemble. Quant à la séparation ultérieure de ces deux métaux, elle doit encore se faire par une des méthodes connues.

Comme exemple du mode de procéder, nous nous servirons de rognures de cuivre dont la teneur en nickel et en cobalt ne soit pas trop minime, et dont celle en cuivre soit aussi à déterminer.

On dissout par l'acide nitrique ou l'eau régale 2 grammes de rognures de cuivre, après addition de 4 centimètres cubes d'acide sulfurique. L'évaporation de cette solution et l'expulsion de l'acide libre contenu dans la masse saline étant effectuées, on ajoute 20 centimètres cubes d'acide nitrique et on reprend par l'eau. L'argent contenu doit être précipité par une quantité suffisante d'acide chlorhydrique très-étendu.

Après avoir chauffé la dissolution, la filtration se fait dans un vase de Berlin, muni d'un tube recourbé en siphon analogue à celui déjà décrit, et on étend d'eau jusqu'à atteindre la marque du vase correspondant à un volume de 200 centimètres cubes. On suspend le cône de platine dans la dissolution et on y fait agir, pendant dix-huit heures, un courant électrique de la force indiquée précédemment ; le cuivre est ainsi précipité. Le liquide est versé avec soin dans une capsule en porcelaine, le cône de platine lavé et nettoyé, et l'eau de lavage mélangée à la dissolution. On pèse le cuivre. On ajoute à la liqueur qui contient tout le nickel et le cobalt quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on évapore à une flamme de gaz, puis au bain de sable ou au bain-marie, jusqu'à expulsion de tout l'acide nitrique. Ensuite on étend par de l'eau chaude avec addition d'une petite quantité d'ammoniaque, on filtre pour séparer l'oxyde de fer et on lave à l'eau chaude (1).

Le fer étant éliminé par un seul traitement par l'ammoniaque, on ajoute à la dissolution filtrée 15 centimètres cubes d'ammoniaque. On suspend l'appareil en platine, exactement pesé au préalable, on ajoute de l'eau jusqu'à ce que la liqueur dépasse la partie supérieure de celui-ci, et on fait agir la batterie (2).

La dissolution de nickel et de cobalt colorée en bleu se décolorera successivement pendant le dépôt de ces métaux sur la lame de platine. Dans la liqueur où se fait le dépôt, il doit toujours se trouver un petit excès d'ammoniaque. Le dépôt est complétement effectué lorsque le courant galvanique a opéré pendant une nuit sur la liqueur. On en acquiert la preuve quand on ajoute quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque à la liqueur parfaitement limpide et incolore ; la teinte jaunâtre du sulfhydrate persiste.

On sort du vase l'appareil de platine recouvert du dépôt, on lave à l'eau chaude, puis à l'alcool, on sèche et on pèse ; la différence entre le poids trouvé et celui de l'appareil de platine donne exactement le poids du nickel et du cobalt. Le dépôt de ces deux métaux se

---

(1) Il suffit d'un traitement unique par l'ammoniaque, quand il n'y a que peu d'oxyde de fer à précipiter. Quand la teneur en fer est très-grande, on doit dissoudre et précipiter deux et jusqu'à trois fois ; dans ce cas, on doit employer un autre réactif (acétate de soude....., etc.).

(2) Le dosage par l'électrolyse du nickel et du cobalt ne réussit pas quand, par suite de plusieurs précipitations de l'oxyde de fer, il s'est formé beaucoup de chlorure ammoniacal. Dans ce cas, la dissolution doit être évaporée, et la plus grande partie possible du sel ammoniac expulsée par la chaleur.

fait principalement sur la face interne de l'appareil, où il a la couleur de l'argent ; sur la face externe, il est plus blanc.

Si l'on veut déterminer séparément la teneur en cobalt, on dissout les deux métaux dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique et, après avoir lavé le cône de platine avec soin, on les sépare par les méthodes connues. La meilleure consiste dans l'emploi du nitrite de potasse. Le sel double jaune de cobalt et de potasse qui se produit est redissous dans un peu d'acide chlorhydrique qu'on étend d'eau et auquel on ajoute un peu d'ammoniaque en excès.

On mélange bien la dissolution et on sépare ensuite le cobalt par voie d'électrolyse comme il a été dit précédemment. La solution ammoniacale, d'une teinte violette plus ou moins intense, suivant la teneur plus ou moins forte en cobalt, se décolore au bout de douze heures environ, ce qui indique l'achèvement du dépôt ; néanmoins, il est toujours bon de faire l'épreuve de la liqueur par le sulfhydrate d'ammoniaque. Le poids trouvé pour le cobalt, soustrait du poids total des deux métaux réunis, donne, par différence, la teneur en nickel.

La méthode décrite conduit à des résultats plus exacts qu'aucune des méthodes actuellement connues, est très-simple, facilement praticable, et n'est pas sujette aux sources d'erreurs habituelles.

En ce qui concerne la manière dont se comporte le plomb pendant l'électrolyse, il est utile de noter ce qui suit :

Dans l'exemple que nous avons pris, la dissolution nitrique après addition d'acide sulfurique, est évaporée à siccité et la majeure partie du plomb se trouve dans les résidus à l'état de sulfate. Le nitrate de plomb qui passe dans la solution (en quantité toujours insignifiante) se dépose pendant l'électrolyse au pôle positif (à la spirale), surtout à l'état de peroxyde.

S'il s'agit de déterminer le plomb quantitativement, on doit peser précédemment la spirale en platine et le sulfate de plomb qui se trouve dans les résidus.

Si l'on veut, par contre, déterminer par voie d'électrolyse la teneur totale en plomb, il faut faire une prise d'essai spéciale pour plomb. On en pèse une petite quantité (environ 1 gramme) ; on dissout par l'acide nitrique, et on dirige le courant électrique dans cette liqueur qui ne doit contenir qu'un léger excès d'acide libre.

On doit assurer à la spirale de platine la plus grande surface possible pour la réception du peroxyde de plomb, soit en lui donnant plus de tours que d'ordinaire, soit en ajustant des lames de platine percées de trous sur les pieds de l'appareil. La spirale ordinaire avec trois pieds ne précipite que de petites quantités de plomb.

Le moyen de déterminer une grande teneur en plomb par l'électrolyse n'est pas encore trouvé. Il est constaté que la matière brune tirant sur le noir qui se dépose à l'électrode positive n'est pas exclusivement du peroxyde de plomb (PbO^2), mais bien un hydrate de plomb d'une richesse variable ; de telle sorte que la teneur en plomb ne peut être calculée d'après le poids du dépôt. Les recherches relatives au moyen de séparer par l'électrolyse le plomb de tous les métaux qui ne forment pas de peroxydes, de manière à avoir une base de détermination exacte du plomb, n'ont pas encore abouti.

Si la proportion de fer à séparer est considérable, l'opération devient fort longue par suite des précipitations répétées par l'ammoniaque, des redissolutions dans l'acide et de l'expulsion du chlorure ammoniacal. On a donc cherché à séparer, sans filtration préalable, le cobalt et le nickel de l'oxyde de fer. Comme, d'ailleurs, une certaine quantité d'ammoniaque doit se trouver dans la liqueur d'essai, on laisse l'hydrate de fer se déposer complétement, et on place ensuite la spirale de platine qui doit de préférence être munie de six ou huit pieds (1), au lieu de trois comme d'ordinaire ; on suspend le cône en platine et on laisse agir le courant électrique.

Lorsqu'il n'y a que peu d'oxyde de fer à précipiter, la séparation du nickel s'opère comme

---

(1) Ou mieux encore, on termine le pied en une spirale avec un grand nombre de tours et que l'on place horizontalement.

précédemment, alors même que l'oxyde de fer n'est pas séparé par filtration. Mais, si la quantité de fer est notable, on fait alors agir le courant pendant une nuit, jusqu'à ce que la dissolution soit devenue incolore ; on la rend légèrement acide à l'aide de l'acide chlorhydrique, de telle sorte que l'oxyde de fer soit dissous, et on y introduit, immédiatement après, de l'ammoniaque en léger excès. De cette façon, la partie d'oxyde de nickel qui aurait accompagné l'oxyde de fer dans une première précipitation reste dissoute, et, par l'action décomposante du courant galvanique, le nickel va se fixer à l'état métallique sur l'appareil de platine. Pour accélérer la redissolution de l'oxyde de fer, on fera bien d'échauffer la liqueur sur un bain de sable avant le commencement de l'électrolyse.

Par ce moyen, on obtient sur le cône de platine le nickel libre privé de fer et l'hydrate de fer entièrement privé de nickel, ou en renfermant de si faibles traces qu'elles sont à peine préjudiciables à l'exactitude de l'essai, ainsi que cela a été établi par une série de recherches.

Pourtant, il sera préférable, dans la plupart des cas, d'éloigner le fer avant l'électrolyse, particulièrement quand le fer devra être déterminé quantitativement et quand le manganèse l'accompagne. Ce dernier n'est, dans aucun cas, embarrassant dans le dosage par l'électrolyse du nickel et du cobalt ; pendant l'action électrolytique, il se sépare à l'état oxydé d'une façon continue et complète à la surface de la liqueur, sous forme de légers flocons bruns ou à l'état de mousse. Il est à présumer que la détermination quantitative du manganèse contenu dans la dissolution peut se faire au moyen de cet oxyde ; mais, jusqu'ici, on n'y a pas donné suite.

Quand le nickel et le cobalt accompagnent des produits zincifères, il faut séparer le zinc par les procédés connus avant la détermination du nickel, etc., par l'électrolyse, par cette raison que le zinc se dépose aussi sur le platine avec une teinte blanchâtre ; mais le dépôt n'est pas adhérent, et, jusqu'à présent, on n'est pas arrivé à le fixer sur le platine.

De même que les deux métaux sont séparés par l'électrolyse dans les solutions ammoniacales de chlorures de nickel et de cobalt, de même on peut les séparer complétement dans les dissolutions sulfuriques ; le nickel s'y dépose, en effet, avec une teinte presque blanc-argent. Dans le mélange de sulfates de cuivre et de nickel, on peut également déterminer le nickel très-exactement par l'électrolyse.

Des recherches faites pour déterminer la teneur en nickel du « Kupfernickel » (nickel arsenical ou nickeline) ont conduit à des résultats très-satisfaisants ; elles ont montré qu'il n'est pas nécessaire de séparer l'arsenic avant de procéder à la détermination du nickel par voie d'électrolyse, car on obtient les mêmes résultats qu'en éliminant préalablement l'arsenic. Si l'on dissout, dans le premier cas, le dépôt de nickel sur le platine au moyen de l'acide chlorhydrique, et qu'on soumette la liqueur à l'appareil de Marsh, on découvre à peine une trace d'arsenic.

Mentionnons encore que l'on obtient le nickel métallique en petites lames ou paillettes, quand on emploie, pour dissoudre le dépôt sur le platine, de l'acide chlorhydrique très-faible et qu'on opère à une température peu élevée.

(*Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen*, 1872.)

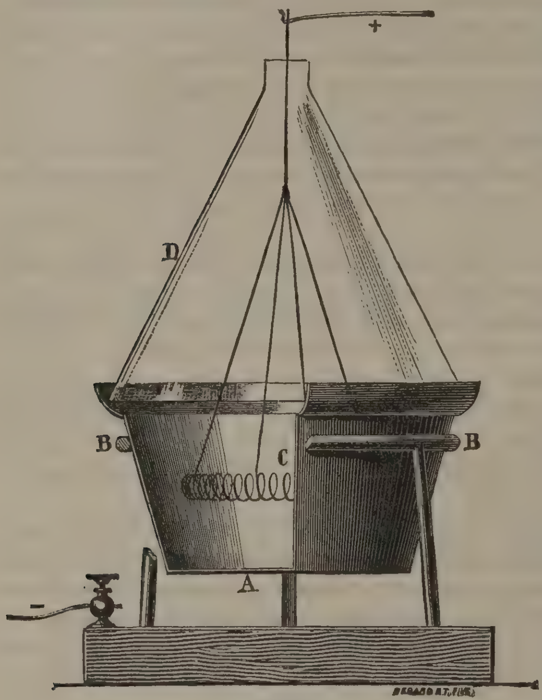
SUR L'APPLICATION DU PROCÉDÉ DE DOSAGE DES MÉTAUX PAR L'ÉLECTROLYSE A L'ANALYLE DES ALLIAGES DE CUIVRE ET DE NICKEL, PAR M. HERPIN.

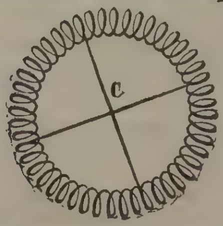
Avant d'avoir eu connaissance, grâce à l'obligeance de M. Peligot, de la Notice qui précède, MM. Christofle avaient déjà appliqué depuis longtemps, dans leur laboratoire, le procédé d'électrolyse à l'essai de leurs bains de sulfate de cuivre, et ce procédé avait donné des résultats très-satisfaisants.

Jusqu'à présent, nous n'avions pas eu l'occasion d'employer cette méthode pour la séparation du cuivre du nickel ; ce n'est qu'en voulant vérifier les conclusions du Mémoire allemand, principalement en ce qui concerne le dosage du nickel, que nous avons recherché la meilleure méthode de traitement à adopter et la meilleure forme à donner à l'appareil pour arriver à un bon dépôt et pour éviter les chances d'erreur.

L'appareil allemand se compose, ainsi qu'on l'a vu plus haut, d'un cône de platine destiné à recevoir le dépôt métallique et d'une spirale également en platine servant d'anode ; le tout est mis dans un vase en verre de 500 centimètres cubes, dans lequel on verse le liquide soumis à l'électrolyse. Cet appareil, qui a été fait en vue de l'analyse des minerais de cuivre et qui donne de bons résultats dans ce cas, a besoin d'être modifié quand il s'agit d'analyser des alliages et, en particulier, quand on veut doser le nickel dans le maillechort. En effet, dans ce dernier cas, la liqueur soumise à l'électrolyse se trouve beaucoup trop étendue ; il faut un courant très-énergique pour l'épuiser complétement ; de plus, des parcelles de métal se détachent du cône et, bien qu'on puisse les recueillir et les peser à part, cela n'en constitue pas moins une cause d'erreur.

Nous avons alors pensé qu'il serait préférable de prendre pour électrode le vase lui-même. C'est, comme l'indique la figure ci-contre, une capsule de platine A, posée sur un trépied métallique B et réunie au pôle négatif ; l'anode se compose d'une spirale de platine C ; enfin on peut reé couvrir le tout d'un entonnoir en verre D, afin d'éviter les projections résultant du dégagement des gaz.





Si l'on a à analyser un alliage de cuivre et de nickel (et nous ne nous occuperons que de ce cas, les autres métaux, ainsi que l'a indiqué le Mémoire allemand, pouvant être dosés ou éliminés par les procédés ordinaires), on fait dissoudre 1 gramme de l'alliage dans de l'acide nitrique, on évapore presque à sec (opérations qui peuvent se faire dans un petit ballon de 250 centimètres cubes) et on reprend par de l'eau additionnée de 4 à 5 centimètres cubes d'acide sulfurique. La liqueur, étendue de façon à occuper 60 à 70 centimètres cubes, est versée dans la capsule de platine et soumise à l'électrolyse. Sous l'influence du courant, le cuivre seul se dépose et le nickel reste dans la liqueur acide.

Le liquide, ne contenant plus alors que du nickel, est décanté dans un petit ballon semblable à celui qui a servi à faire la dissolution ; la capsule est rincée à l'eau, puis à l'alcool, séchée et pesée, afin d'avoir le poids du cuivre déposé.

Les liquides de nickel ainsi que les rinçages de la capsule sont soumis à l'ébulition ; on sature l'excès d'acide, en commençant par du carbonate de soude et en terminant par de l'ammoniaque, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue bleue. On verse dans la capsule et on fait passer le courant jusqu'à épuisement complet.

Si, dans ces alliages, on rencontre des traces de plomb ou de fer qui auraient échappé aux traitements préliminaires, on n'a pas à s'en occuper ; le plomb se dépose au pôle positif, sous forme de peroxyde, pendant la séparation du cuivre ; quant au fer précipité par l'ammoniaque à l'état de peroxyde, il surnage dans la liqueur, et le dosage du nickel se fait sans que les résultats soient troublés.

Pour ces opérations, nous avons employé deux petits éléments Bunsen de 10 centimètres

de hauteur, associés en tension. En cinq ou six heures, on peut séparer le cuivre ; on pourrait aller plus rapidement en augmentant l'intensité du courant, mais alors le dépôt serait pulvérulent et s'oxyderait au contact de l'air.

Nous avons aussi essayé une petite machine de Gramme, ayant une bobine de 12 centimètres de diamètre. En la faisant tourner à la vitesse de trois cents tours, on a obtenu un très-beau dépôt de cuivre, et à la vitesse de cinq cents tours, le nickel se déposait facilement en couche brillante. Nous avons encore employé la pile thermo-électrique à gaz de M. Clamond, et c'est son emploi qui donne la meilleure marche de l'analyse et la plus grande facilité pour conduire plusieurs opérations à la fois. Sa mise en pratique facile, l'emploi du gaz pour la chauffer, la constance de son action la rendent très-utile pour ce genre d'opérations ; c'est donc elle que nous conseillons pour faire les analyses de maillechort (1).

Nous avons fait par ce procédé plusieurs analyses de maillechort, et après avoir dosé séparément le zinc par cémentation, et traité par la méthode indiquée ci-dessus le bouton de cémentation, afin d'obtenir le cuivre et le nickel, nous sommes arrivé à des différences variant entre 0,003 et 0,005, différences représentant la petite proportion de fer contenue dans l'alliage.

Bien que ces résultats soient assez concluants, nous avons répété ces expériences en opérant par synthèse sur des alliages de cuivre et de nickel connus, et voici les résultats obtenus :

1° En composant une liqueur de cuivre pur contenant 20 grammes par litre et en épuisant, à plusieurs reprises, 50 centimètres cubes correspondant à 1 gramme de cuivre, nous avons retrouvé 1 gramme de cuivre à 0,001 ou 0,0005 près ;

2° En composant une liqueur de nickel pur, faite en transformant le nickel du commerce en sulfate double de nickel et d'ammoniaque pur et en épuisant, à plusieurs reprises, 50 centimètres cubes de cette liqueur, nous avons trouvé 0gr.315 de nickel ;

3° Mélangeant les deux liqueurs et prenant 25 centimètres cubes de la liqueur de cuivre correspondant à 0,500 de cuivre, 25 centimètres cubes de la liqueur de nickel correspondant à 0,1575 de nickel, nous avons trouvé, après la séparation des deux métaux,

Cuivre..........	0.500	
Nickel..........	0.158	Erreur — 0.0005

4° Enfin, en formant des alliages de cuivre pur et de nickel pur (métaux que nous avons obtenus en décomposant une certaine quantité des deux liqueurs obtenues précédemment) et en traitant ces alliages par les méthodes indiquées ci-dessus, nous avons eu les résultats suivants :

Introduit :	Cuivre..........	0.750		
	Nickel..........	0.250		
Trouvé :	Cuivre..........	0.749	—	Perte : 0.001
	Nickel..........	0.249	—	Perte : 0.001
Introduit :	Cuivre..........	0.800		
	Nickel..........	0.200		
Trouvé :	Cuivre..........	0.7995	—	Perte : 0.0005
	Nickel..........	0.199	—	Perte : 0.001

Les expériences faites par voie de synthèse présentant un caractère de certitude et les résultats que nous avons obtenus étant suffisamment exacts, nous pensons que le procédé décrit dans le Mémoire allemand communiqué par MM. Œschger et Mesdach et recommandé pour le dosage des minerais de cuivre doit être modifié, ainsi que nous l'avons indiqué, lorsqu'il s'agit de l'appliquer à l'analyse des alliages. C'est surtout pour l'analyse des nombreux alliages de nickel répandus dans le commerce sous le nom de maillechort que ce procédé rendra de grands services ; car, jusqu'ici, avec les procédés indiqués par MM. Wohler et Rivot, auxquels on reconnaissait le plus d'exactitude, l'opération était tellement longue et délicate que l'on y renonçait la plupart du temps et que l'on se bornait à doser le nickel par différence. *(Bulletin de la Société d'encouragement.)*

(1) M. Riche a constaté que deux piles de Bunsen, petit modèle, suffisent pour précipiter successivement et en deux ou trois heures le cuivre et ensuite le nickel. E. P.

RECHERCHES

SUR

LES MÉTHODES DE DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

FAITES A LA STATION AGRICOLE DE HALLE-SUR-SAALE.

Par MM. O. Abesser, W. Jani et M. Mærcker (1).

Les méthodes de dosage de l'acide phosphorique ont donné lieu, dans ces derniers temps, à des recherches nombreuses et approfondies ; aussi bien des investigations nouvelles dans ce domaine déjà exploré par les analystes les plus éminents peuvent-elles paraître inutiles; cependant, la fréquence des publications sur ce sujet semble indiquer que toutes les difficultés n'ont pas encore été élucidées. En fournir la preuve et contribuer, pour notre part, à régulariser le dosage de l'acide phosphorique, tel est l'objet du présent Mémoire.

MÉTHODE D'ANALYSE PONDÉRALE.

Parmi les méthodes d'analyse pondérale connues, nous ne considérons que le dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, et, par suite, à l'état de pyrophosphate de magnésium. Nos expériences de contrôle ne s'adressent qu'à ce procédé, aux causes d'erreur qui lui sont inhérentes.

Cette méthode, on le sait depuis longtemps, ne donne de résultats exacts qu'au prix de manipulations délicates et de précautions spéciales.

Tous les détails ont été indiqués par B. Frésénius, dans un Mémoire publié, en 1867, dans le journal *Zeitschrift für analytische Chemie,* vol. VI, p. 403, sous ce titre : Ueber die Bestimmung der Phosphorsæure in Phosphaten. Frésénius recommande d'opérer la précipitation dans un liquide faiblement ammoniacal, et conseille l'emploi d'un mélange magnésien composé de *1 partie de sulfate de magnésium cristallisé,* 1 partie de chlorure d'ammonium, 8 parties d'eau et 4 parties d'ammoniaque aqueuse. C'est seulement après l'addition du mélange magnésien qu'il faut ajouter l'ammoniaque. Il faut, d'après Frésénius, étendre à 110 centimètres cubes le volume du liquide (avec de l'ammoniaque dilué : 1.3 eau). Il importe également d'éviter un grand excès de mélange magnésien.

Selon le chimiste dont nous parlons, les résultats que l'on obtient ainsi sont *un peu trop faibles,* parce que le phosphate ammoniaco-magnésien n'est pas complétement insoluble dans le liquide qui contient du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque libre, liquide au sein duquel il a été précipité. Il faut donc faire une *correction pour la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien.* Pour 100 centimètres cubes de liquide, Frésénius porte cette correction à 2 milligrammes de pyrophosphate de magnésium ; mais il ne faut pas oublier que ce chiffre a été établi pour les conditions spéciales qui ont été indiquées relativement au volume du liquide (110 centimètres cubes) et au rapport entre les quantités de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque ; on ne serait pas autorisé à faire une correction pour l'ammoniaque étendue employée au lavage du phosphate ammoniaco-magnésien, car rien ne garantit que l'ammoniaque, s'écoulant à travers le filtre, soit saturée de phosphate ammoniaco-magnésien.

Peu de temps après la publication de Frésénius, Kubel entre en lice (*Zeitschrift für analytische Chemie*, vol. VIII, p. 125) et se déclare l'*adversaire de cette méthode de correction,* car, selon lui, la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien est beaucoup plus faible que Frésénius ne le pense, et même, *en observant toutes les mesures de précaution recommandées, on courrait le risque d'obtenir des résultats trop élevés* (2).

Une solution de phosphate de sodium contenait :

(1) Traduit du Journal de Frésénius, pour le *Moniteur scientifique*, par M. Charles Baye.

(2) Dans la dernière édition de son *Analyse quantitative*, parue récemment, Frésénius recommande, lui aussi, de négliger la correction due à la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien.

0gr.1986 d'acide phosphorique.

Kubel l'ayant précipitée une seule fois par le mélange au sulfate de magnésium, trouva :

0gr.2042 d'acide phosphorique = 102.8 pour 100.

Par contre, le poids d'acide phosphorique, déduit de l'analyse, fut égal à la quantité théorique, lorsque le précipité du phosphate ammoniaco-magnésien, après avoir été dissous dans l'acide chlorhydrique, fut reprécipité par l'ammoniaque. On trouva, en effet :

Après la seconde précipitation,	0.1989	grammes d'acide phosphorique	=	100.2	pour 100.
Après la troisième —	0.1983	— —	=	99.8	—

Kubel recommande donc expressément de redissoudre et reprécipiter le phosphate ammoniaco-magnésien, mais d'éviter toute correction pour l'eau de lavage.

Heintz (*Zeitschrift für analytische Chemie*, t. IX, p. 16), dans un mémoire intitulé : *Ueber das Verhalten der salzsauren Lösung der salzsauren Ammoniak-Talkerde*, est arrivé au même résultat, mais avec une réserve. Il résulte, en effet, des analyses de Kubel, qu'il y a de la magnésie ou du sulfate de magnésium (basique ou neutre) avec le phosphate ammoniaco-magnésien dans le précipité qui se produit, lorsqu'on précipite une dissolution ammoniacale d'acide phosphorique à l'aide du mélange au sulfate de magnésium. Toutefois, d'après Heintz, *cette impureté est nécessaire*, si l'on veut obtenir des résultats exacts. Du phosphate ammoniaco-magnésien pur fut dissous dans l'acide chlorhydrique; après avoir précipité par l'ammoniaque, on filtra; la liqueur filtrée précipitait encore par le mélange magnésien; la séparation de l'acide phosphorique n'avait donc pas été complète.

On voit que *Heintz, à l'exemple de Kubel, recommande de redissoudre et reprécipiter le phosphate ammoniaco-magnésien, mais en conseillant de ne pas le laver trop longtemps* (1).

---

(1) M. Heintz a répondu (*Zeitschrift für analytische Chemie*, tome XIII, année 1874) :

« Les auteurs du Mémoire *Sur les méthodes de dosage de l'acide phosphorique* assurent que, selon moi, il est *nécessaire* que le précipité renferme du sulfate basique de magnésium pour que le dosage de l'acide phosphorique soit exact.

« Telle n'a point été ma pensée. Dans cette petite communication, j'ai prouvé qu'après avoir dissous, dans l'acide chlorhydrique, du phosphate ammoniaco-magnésien bien lavé et fraîchement précipité, on ne reprécipite pas complétement ce phosphate par addition d'ammoniaque; le liquide filtré, qu'on y ajoute du phosphate de sodium ou du mélange magnésien, donne également un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien.

« Il résulte de là que, pour obtenir une précipitation complète, il faut un excès de réactif, — excès de mélange magnésien, si l'on veut doser l'acide phosphorique, excès de phosphate de sodium pour le dosage de la magnésie, — et que ce phosphate n'est pas tout à fait insoluble dans le liquide généralement employé pour le laver.

« J'ai aussi fait connaître des observations qui confirment le fait déjà connu, savoir que le phosphate ammoniaco-magnésien, précipité par le mélange magnésien, usité jusqu'à ce jour et contenant du sulfate de magnésium, contient un peu trop de magnésie.

« C'est sur ce fait que j'ai basé ma proposition relative au mode de lavage de ce précipité. Je me suis exprimé en ces termes :

« Pour le dosage exact de l'acide phosphorique, il est nécessaire de redissoudre et de reprécipiter le phos-
« phate ammoniaco-magnésien incomplétement lavé, et de ne pas laver trop longtemps à l'eau ammoniacale. »

« Si on lave incomplétement le premier précipité, c'est afin d'y laisser assez de précipitant pour que tout le phosphate puisse être reprécipité la seconde fois; et si l'on prescrit de ne pas laver trop longtemps après la seconde précipitation, c'est pour éviter qu'après avoir chassé le précipitant avec le liquide imprégnant le précipité, on n'entraîne une quantité notable du phosphate un peu soluble dans l'ammoniaque pure étendue. Dans un autre passage de ma communication, j'indique, comme terme du lavage, le moment où la réaction du chlore disparaît.

« La seconde précipitation a précisément pour objet d'obtenir le précipité chimiquement pur. Il n'a donc pu entrer dans ma pensée qu'une impureté soit nécessaire pour fournir des résultats exacts.

« M. Mærcker m'a dit qu'en m'attribuant cette idée, il n'a eu en vue que la première précipitation. En d'autres termes, il serait nécessaire que le premier précipité ne fût pas pur, pour que la seconde précipitation fût parfaite.

« Il m'est également impossible d'identifier avec ma pensée cette seconde conception, qu'il est difficile de

Toutes les publications s'accordent sur ce point que, *dans le dosage de l'acide phosphorique par le mélange au sulfate de magnésium*, on est exposé à trouver *des chiffres trop élevés*, parce qu'il peut arriver que des impuretés soient mélangées au précipité.

Du reste, il est possible d'obtenir des résultats exacts, lors même que l'on emploie le mélange au sulfate de magnésium. Cela résulte des minutieuses recherches de Kissel (*Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 165) et de Schumann (*loc. cit.*, t. XI, p. 382). Mais *ce résultat est dû à la compensation de deux causes d'erreur inhérentes à la méthode.*

Quelle est la nature de ces compensations ? Le travail de Kissel nous l'apprend : c'est que le précipité produit par le mélange au sulfate de magnésium, dans une dissolution ammoniacale d'acide phosphorique, contient du sulfate basique de magnésium ; mais, en présence de beaucoup de chlorure d'ammonium, le pouvoir de dissolution du liquide ammoniacal sur le phosphate ammoniaco-magnésien est plus considérable que celui d'une simple dissolution ammoniacale, et l'erreur provenant du sulfate basique de magnésium se trouve pondérée.

On connaît les préceptes donnés par Frésénius pour le dosage de l'acide phosphorique. Après une précipitation préalable par le molybdate d'ammonium (voir plus loin), l'excès d'ammoniaque que l'on doit employer pour dissoudre le précipité molybdique est neutralisé approximativement par l'acide chlorhydrique avant addition du mélange magnésien. Les conditions de la compensation ont été indiquées, mais il est nécessaire pour la réaliser d'observer en outre une autre condition qui ressort également du travail de Kissel.

Kissel insiste sur un fait déjà signalé par Frésénius dans sa *Chimie analytique*, c'est-à-dire que la présence de sels solubles de magnésium diminue beaucoup la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien dans la solution de chlorure d'ammonium et dans l'ammoniaque étendue.

Par conséquent, si l'on veut, pour obtenir des résultats exacts, recourir à la compensation d'erreurs indiquée plus haut, il faut éviter tout excès du précipitant (mélange magnésien), car si l'on employait un excès de ce mélange, on s'exposerait au danger de supprimer ou tout au moins de diminuer la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien dans le chlorure d'ammonium, solubilité nécessaire pour compenser la précipitation du sulfate basique de magnésium ; et, dans ce cas, les résultats seraient trop élevés.

Tous les essais de Kissel et de Schumann s'accordent pour démontrer que, si l'on veut obtenir des résultats exacts avec le *mélange au sulfate de magnésium*, il faut éviter avec le plus grand soin d'employer un excès de ce mélange magnésien.

Qu'il soit possible, dans un grand nombre de cas, de tenir compte de ces observations, cela ne fait l'objet d'aucun doute ; mais, d'autre part, on ne saurait contester que ces précautions ne deviennent souvent difficiles ou même impraticables ; tel est le cas, par exemple, lorsque l'on ne connaît pas approximativement la teneur en acide phosphorique d'une substance à analyser ; et, du reste, il est de l'intérêt des chimistes moins exercés d'éviter cet écueil de la méthode.

Il suffit, pour échapper à ces difficultés, de remplacer dans le mélange le sulfate de magnésium par le chlorure de magnésium.

Les dosages suivants en fourniront la preuve. On y a joint quelques dosages opérés avec le sulfate pour prouver que, dans des conditions absolument identiques, on peut réellement obtenir des résultats trop élevés.

Le mélange magnésien employé dans les expériences de contrôle, rapportées ci-dessous, était composé à peu près d'après les proportions indiquées par Frésénius.

---

faire sortir du texte même et de la lettre du passage cité. Il en résulterait que le dosage de l'acide phosphorique devrait être inexact lorsque, pour une raison ou pour une autre, le précipité n'aurait point été mélangé de phosphate basique de magnésium. Si j'obvie à cette inexactitude, c'est bien plutôt en lavant incomplétement le premier précipité.

« Plusieurs chimistes se sont trouvés d'accord pour affirmer que le précipité obtenu par l'emploi du chlorure de magnésium et bien lavé à l'eau ammoniacale est chimiquement pur. Il va de soi que la seconde précipitation est parfaitement inutile lorsqu'il n'y a pas d'acide sulfurique dans la dissolution qui contient l'acide phosphorique. Dans le cas contraire, la seconde précipitation ne doit pas être négligée.

« Halle, 9 décembre 1873. »

110 grammes		de chlorure de magnésien cristallisé,
140	—	de chlorure d'ammonium,
700	—	de liquide ammoniacal concentré,
1300	—	d'eau.

Pour opérer les dosages d'acide phosphorique, on se servit d'une dissolution de phosphate de sodium pur, dont la teneur en acide phosphorique avait été déterminée par évaporation et calcination au chalumeau à gaz.

On prit 50 centimètres cubes de la dissolution de phosphate de sodium, on y versa une quantité connue, soit 10 centimètres cubes du mélange magnésien, et, après avoir ajouté $^1/_5$ de volume d'ammoniaque commerciale concentrée, on abandonna au repos pendant quinze ou dix-huit heures.

Le précipité fut rassemblé sur un filtre, lavé avec une dissolution ammoniacale étendue (3 parties d'eau, 1 d'ammoniaque) jusqu'à disparition de la réaction du chlore, desséché, séparé du filtre, calciné, etc.

Le pyrophosphate de magnésium fut toujours parfaitement blanc.

Première série d'essais.

50 centimètres cubes de phosphate de sodium furent évaporés et donnèrent :

Pyrophosphate de sodium.	$0^{gr}.2326 = 0^{gr}.1242$	d'acide phosphorique.
	$0^{gr}.2333 = 0^{gr}.1245$	—
	$0^{gr}.2335 = 0^{gr}.1246$	—

Dans 50 centimètres cubes, en moyenne, $= 0^{gr}.1244$ d'acide phosphorique.

50 centimètres cubes, précipités par le mélange au chlorure de magnésium (10 centimètres cubes), donnèrent :

Pyrophosphate de magnésium (18 heures).	$0^{gr}.1950 = 0^{gr}.1247$	d'acide phosphorique.
	$0^{gr}.1955 = 0^{gr}.1250$	—
	$0^{gr}.1955 = 0^{gr}.1250$	—
	$0^{gr}.1950 = 0^{gr}.1247$	—

Dans 50 centimètres cubes, en moyenne, $= 0^{gr}.12485$ d'acide phosphorique.

50 centimètres cubes, précipités par le mélange au sulfate de magnésium (10 centimètres cubes), donnèrent :

Pyrophosphate de magnésium (15 heures).	$0^{gr}.1990 = 0^{gr}.1273$	d'acide phosphorique.	*(Forte calcination dans la flamme du brûleur de Bunsen.)*
	$0^{gr}.1986 = 0^{gr}.1270$	—	
(18 heures.)	$0^{gr}.2005 = 0^{gr}.1282$	—	
	$0^{gr}.1985 = 0^{gr}.1270$	—	
	$0^{gr}.1975 = 0^{gr}.1263$	—	*(Chauffage à la plus forte chaleur du chalumeau.)*
	$0^{gr}.1973 = 0^{gr}.1262$	—	
Dans 50 centimètres cubes, en moyenne,	$= 0^{gr}.1274$	d'acide phosphorique.	*(Calcination avec le brûleur de Bunsen.)*
	$0^{gr}.12625$	—	*(Calcination au chalumeau à gaz.)*

Deuxième série d'essais.

50 centimètres cubes d'acide phosphorique furent évaporés et donnèrent :

Pyrophosphate de sodium.	$0^{gr}.2337 = 0^{gr}.1248$	d'acide phosphorique.
	$0^{gr}.2343 = 0^{gr}.1250$	—

Dans 50 centimètres cubes, en moyenne. $= 0^{gr}.1249$ d'acide phosphorique.

50 centimètres cubes, précipités par le mélange au chlorure de magnésium, donnèrent (*calcination au chalumeau à gaz*) :

Pyrophosphate de magnésium.	$0^{gr}.1953 = 0^{gr}.1250$	d'acide phosphorique.	(10 centimètres cubes de mélange. 4 heures.)
	$0^{gr}.1950 = 0^{gr}.1248$	—	(10 centimètres cubes de mélange. 24 heures.)
	$0^{gr}.1960 = 0^{gr}.1254$	—	(30 centimètres cubes de mélange. 24 heures.)
Dans 50 centimètres cubes, en moyenne.	$= 0^{gr}.1251$	d'acide phosphorique.	

50 centimètres cubes, précipités par le mélange au sulfate de magnésium, donnèrent (*calcination au chalumeau à gaz*) :

Pyrophosphate de magnésium. $0^{gr}.1977 = 0^{gr}.1265$ d'acide phosphorique. (10 centimètres cubes de mélange. 4 heures.)
$0^{gr}.1965 = 0^{gr}.1258$ — (30 centimètres cubes de mélange. 4 heures)
$0^{gr}.1960 = 0^{gr}.1254$ — (30 centimètres cubes de mélange. 24 heures.)

Dans 50 centimètres cubes, en moyenne. $= 0^{gr}.1259$ d'acide phosphorique.

50 centimètres cubes, précipités par le mélange au sulfate de magnésium, donnèrent (*calcination au brûleur de Bunsen*) :

Pyrophosphate de magnésium. $0^{gr}.2013 = 0^{gr}.1288$ d'acide phosphorique.
$0^{gr}.1984 = 0^{gr}.1270$ —

Dans 50 centimètres cubes, en moyenne. $= 0^{gr}.1279$ d'acide phosphorique.

Troisième série d'essais.

50 centimètres cubes de phosphate de sodium furent évaporés et donnèrent :

Pyrophosphate de sodium. $0^{gr}.2335 = 0^{gr}.1246$ d'acide phosphorique.
$0^{gr}.2333 = 0^{gr}.1245$ —
$0^{gr}.2326 = 0^{gr}.1242$ —

Dans 50 centimètres cubes, en moyenne. $= 0^{gr}.1244$ d'acide phosphorique.

50 centimètres cubes, précipités par le mélange au chlorure de magnésium, donnèrent (*calcination au chalumeau à gaz*) :

Pyrophosphate de magnésium. $0^{gr}.1940 = 0^{gr}.1242$ d'acide phosphorique. (10 centimètres cubes de mélange. 18 heures.)
$0^{gr}.1948 = 0^{gr}.1247$ — (*Idem.*)

Dans 50 centimètres cubes, en moyenne. $= 0^{gr}.1245$ d'acide phosphorique.

50 centimètres cubes, précipités par le mélange au sulfate de magnésium, donnèrent (*calcination au chalumeau à gaz*) :

Pyrophosphate de magnésium. $0^{gr}.1975 = 0^{gr}.1264$ d'acide phosphorique. (10 centimètres cubes de mélange. 18 heures.)
$0^{gr}.1968 = 0^{gr}.1260$ — (*Idem.*)

Dans 50 centimètres cubes, en moyenne. $= 0^{gr}.1260$ d'acide phosphorique.

Le tableau suivant présente les rapports entre les nombres obtenus dans les divers essais, Les nombres trouvés par évaporation et calcination du phosphate de sodium ont été faits = 100.

	ACIDE PHOSPHORIQUE DE :			
	Phosphate de sodium.	Phosphate de magnésium; mélange au chlorure de magnésium.	Phosphate de magnésium au chalumeau à gaz.	et mélange au sulfate de magnésium, au brûleur de Bunsen.
Essai I^er^....	100	100.4	101.5 (1)	102.4
— II.....	100	100.2	100.8	102.4
— III....	100	100.1	101.3	.....

Ces nombres prouvent évidemment que, dans les circonstances où le mélange au sulfate de magnésium donne des résultats trop élevés, on trouvera des chiffres exacts par l'emploi du mélange au chlorure de magnésium ; on doit donc recommander avec la plus grande insistance de cesser l'usage du mélange au sulfate de magnésium indiqué par Frésénius, et de se servir de celui qui contient du chlorure de magnésium.

On a objecté qu'il est plus difficile de se procurer le chlorure de magnésium chimiquement pur que le sulfate. A cela nous répondrons qu'on peut trouver du chlorure de magnésium à

(1) On peut, en employant le mélange au sulfate de magnésium, commettre une erreur beaucoup plus grande; cela n'est, pour moi, l'objet d'aucun doute. C'est ainsi, par exemple, que Kubel trouva 102.8, au lieu de 100 ; mais l'erreur peut aussi être beaucoup plus petite, témoins les essais de Kissel (*Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 170. Ce chimiste devait avoir $0^{gr}.3826$ de pyrophosphate de magnésium. Il ne trouva que 0.3819, 0.3819, 0.3826, 0.3827, 0.3822, 0.3823; en moyenne, 0.3823. R. F.

l'état de pureté exigé, chez les grands marchands et fabricants de produits chimiques, tels que Trommsdorf (à Erfurth), Merck (à Darmstadt), Marquart (à Bonn), etc.

La manière dont se comporta, à la flamme du chalumeau à gaz, le précipité produit par le mélange au sulfate de magnésium, prouva que ce précipité était fréquemment mélangé d'impuretés en quantité notable. En soumettant à une calcination prolongée, sous l'influence d'une bonne flamme, le pyrophosphate de magnésium provenant du phosphate obtenu à l'aide du mélange au sulfate, on observa une perte de poids considérable.

Pyrophosphate de magnésium (provenant du phosphate obtenu à l'aide du mélange au sulfate) :

Calciné avec le brûleur de Bunsen.	Calciné avec le chalumeau à gaz.		Perte de poids.
0gr.2005	0gr.1975	=	0gr.0030
0gr.1985	0gr.1973	=	0gr.0012
0gr.2012	0gr.1975	=	0gr.0037
0gr.1985	0gr.1968	=	0gr.0017
Perte de poids, en moyenne.		=	0gr.0024

Cette perte de poids est due à l'acide sulfurique du sulfate basique de magnésium, acide qui se dégage à la haute température du chalumeau à gaz. On peut, du reste, déceler directement la présence de l'acide sulfurique dans les précipités de phosphate ammoniaco-magnésien obtenus à l'aide du mélange au sulfate de magnésium ; *l'acide sulfurique trouvé par un dosage correspondait avec une très-grande approximation à la perte de poids susdite.*

50 centimètres cubes de la dissolution de phosphate de sodium, qui avait servi à la première série d'essais et qui contenait 0gr.1244 d'acide phosphorique dans 50 centimètres cubes, furent précipités par le mélange au sulfate de magnésium ; le précipité fut lavé à l'ammoniaque jusqu'à ce que la réaction du chlore disparût, dissous dans l'acide chlorhydrique et additionné de chlorure de baryum.

Il ne se produisit pas immédiatement de précipité ; mais, lorsque l'on eut évaporé et repris par l'acide chlorhydrique étendu, il resta :

$$0^{gr}.0080 \text{ de } SBaO^4 = 0^{gr}.00274\ SO^3,$$

la perte par calcination étant de 0gr.0024.

Par contre, un pyrophosphate de magnésium préparé avec le mélange chloruré ne diminue jamais de poids, lorsqu'on l'a calciné avec le brûleur de Bunsen, en ayant soin de chauffer modérément au début, et la calcination au chalumeau à gaz est inutile, à moins que le précipité ne renferme d'autres impuretés (telles que l'acide molybdique, par exemple).

Du reste, l'avantage que présente le chlorure sur le sulfate de magnésium, pour le dosage de l'acide phosphorique, n'est pas une découverte nouvelle. Toutefois, cette circonstance n'est pas assez connue pour qu'il soit inutile d'insister.

C'est ainsi que Brassier recommande le mélange au chlorure de magnésium pour le dosage de l'acide phosphorique ; mais il n'ajoute aucune réflexion (*Annales de chimie et de physique* [4], t. VII, p. 335 ; *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. V, p. 207). De même, Bunsen, sans indiquer l'erreur imputable au sulfate de magnésium, recommande le chlorure double de magnésium et d'ammonium avec de l'ammoniaque caustique. Pour préparer ce mélange, on dissout le chlorure de magnésium dans 6 fois son volume d'acide chlorhydrique, on sature par l'ammoniaque et l'on filtre. (Voir, dans le journal *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. X, p. 405, cet article intitulé : *Instruction für Untersuchung der badischen Mineralwasser.*

Il faut ajouter que toutes les précautions à observer dans le dosage de l'acide phosphorique sont mentionnées dans la *Chimie analytique* de Heinrich Rose, 6e édition, revue par Finkener, p. 512 et suivantes.

On y trouve, par exemple, ceci : « Lorsqu'on précipite l'acide phosphorique par une dissolution magnésienne, le précipité n'est du phosphate ammoniaco-magnésien qu'à la condition de se former dans une liqueur qui ne contient pas beaucoup d'acide sulfurique ni de potasse. En présence de l'acide sulfurique, *lorsque, par exemple, on se sert d'un mélange de sulfate de magnésium et de chlorure d'ammonium, le précipité contient du sulfate de magnésium ; il contient aussi des sulfates alcalins, si la dissolution en renfermait ; il pèse, après calcination, au moins 1 1/2 pour 100 de trop.* » Frésénius aussi, dans l'édition qui paraît en ce moment de son ouvrage

Anleitung zur quantitativen Analyse, recommande de donner la préférence au chlorure de magnésium sur le sulfate pour la préparation du mélange précipitant, sans dire, du reste, que, par l'emploi du sulfate de magnésium, on arrive quelquefois à des résultats si élevés au-dessus de la réalité (1). »

Donc, nous ne prétendons point que les analyses dont nous avons reproduit ci-dessus les résultats numériques témoignent d'une découverte nouvelle ; mais elles confirment ce qui est connu depuis longtemps et pourront servir à en rappeler le souvenir. Quant à moi, je l'avouerai, j'ignorais précédemment les causes d'erreur découlant de l'emploi du mélange au sulfate de magnésium, et c'est l'étude des indications éparses dans la littérature qui a appelé mon attention sur ce sujet.

Pour nous résumer, nous dirons : « *Employez le mélange au chlorure de magnésium, au lieu du mélange au sulfate, et vous éviterez facilement toutes les causes d'erreur.* »

Aux dosages que nous avons exécutés, pour contrôler la méthode, nous avons ajouté quelques essais pour déterminer le laps de temps nécessaire à la précipitation de l'acide phosphorique par le mélange magnésien. Dans tous les mémoires et traités, on lit qu'il faut laisser reposer douze à vingt-quatre heures pour que la précipitation soit complète, même lorsque la liqueur est au degré de concentration indiqué par Frésénius. Rose (6e édition, p. 513) dit qu'il suffit de laisser reposer deux heures à la température de 40° centigrades.

Comme le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien se dépose complétement en quelques minutes, lorsque la concentration est celle que Frésénius conseille, il y avait lieu de penser que la précipitation est plus rapide qu'on ne l'admet généralement, et l'on pouvait espérer, en abrégeant cette opération, rendre service aux chimistes qui travaillent dans les laboratoires analytiques et industriels.

Les deux séries d'essais qui suivent prouvent que ces prévisions étaient fondées.

Dans 50 centimètres cubes d'une solution de phosphate de sodium, on versa du mélange préparé avec le chlorure de magnésium et $^1/_3$ de volume d'ammoniaque concentrée, de manière à former 110 centimètres cubes.

50 centimètres cubes = 0gr.2335 de pyrophosphate de sodium = 0gr.12465 d'acide phosphorique.
0gr.2330 — = 0gr.12438 —

Moyenne. = 0gr.12451 d'acide phosphorique.

1. Filtration après	cinq minutes...	0gr.1940	$Mg^2P^2O^7$	=	0gr.1241 (2)	d'acide phosphorique.
—	une heure.....	0gr.1950	—	=	0gr.1247	—
—	deux heures....	0gr.1945	—	=	0gr.1244	—
—	trois heures....	0gr.1950	—	=	0gr.1247	—
—	quatre heures..	0gr 1960	—	=	0gr.1254	—
—	six heures.....	0gr.1960	—	=	0gr.1254	—
—	dix-huit heures.	0gr.1945	—	=	0gr.1244	—
2. Filtration après	cinq minutes...	0gr.1955	—	=	0gr.1250	—
—	une heure.....	0gr.1945	—	=	0gr.1244	—
—	deux heures....	0gr.1960	—	=	0gr.1254	—
—	trois heures....	0gr.1955	—	=	0gr.1250	—
—	quatre heures..	0gr.1965	—	=	0gr.1257	—
—	six heures.....	0gr.1965	—	—	0gr.1257	—
—	dix-huit heures.	0gr.1945	—	=	0gr.1244	—

Ces nombres prouvent que le précipité n'a pas augmenté de poids au milieu du liquide, et qu'il n'est pas nécessaire de laisser reposer ce liquide pendant douze à vingt-quatre heures. Trois à quatre heures suffisent, avec la concentration indiquée, pour la séparation complète du phosphate ammoniaco-magnésien. On ne veut pas affirmer par là que trois à quatre heures

(1) Voici le texte même de mon *Anleitung zur quantitativen Analyse* (6e édition, p. 403) : « Ce mélange mérite la préférence ; son emploi conduit avec plus de certitude que celui de la solution sulfatée à des résultats exacts. Si l'on ne fait pas correctement usage de cette dernière solution, le précipité n'est pas toujours exempt de sulfate basique de magnésium. » (R. Frésénius.)

(2) Les nombres de ces séries peuvent également servir à établir la concordance entre les valeurs trouvées par l'emploi du mélange au chlorure de magnésium et la teneur réelle.

suffisent dans toutes les circonstances, notamment lorsque la concentration est faible; car on voit alors, au premier coup d'œil, qu'un temps plus long est nécessaire, puisque la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien dans une liqueur étendue ne commence souvent qu'au bout de plusieurs heures.

Bref, les séries d'essais précédentes (je pourrais y ajouter encore de nombreux exemples) prouvent qu'il n'est pas nécessaire d'attendre plus de trois à quatre heures avant de filtrer le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, lorsque le liquide renferme de 0.1 *à* 0gr.15 *d'acide phosphorique dans* 110 *centimètres cubes.*

Dans la plupart des cas, le dosage de l'acide phosphorique est plus compliqué que nous ne l'avons supposé jusqu'à présent. Lorsque la dissolution renferme, avec l'acide phosphorique, des métaux non alcalins, il ne faut pas verser directement l'ammoniaque dans le liquide; il faut auparavant séparer l'acide phosphorique de ces métaux.

La méthode de séparation la plus usuelle est celle où l'on fait usage du *molybdate d'ammonium.* Elle donne des résultats très-exacts, lorsqu'on se conforme aux recommandations émises par Frésénius et par Rose, dans leurs *Traités de chimie analytique*; mais je serais entraîné trop loin si je voulais ici rapporter toutes les analyses qui confirment cette assertion.

J'insisterai seulement sur un point.

Frésénius (*Quantitative Analyse,* 5e édition, p. 333) écrit qu'il faut laisser reposer la solution phosphorique avec le molybdate d'ammonium, pendant douze ou vingt-quatre heures, dans un endroit dont la température ne dépasse pas 40° centigrades. Il faudrait alors prendre avec la pipette une petite partie de la solution claire qui recouvre le précipité jaune, mélanger avec le même volume de solution molybdique et laisser reposer pendant *longtemps* à 40° centigrades.

La précipitation de l'acide phosphorique au moyen de l'acide molybdique durerait donc plusieurs jours, et, comme cette méthode de dosage est fréquemment employée dans les laboratoires, il serait fort désirable d'en abréger la durée.

Déjà, à la réunion des chimistes agricoles, à Dresde, en 1870, H. Schultz et A. Beyer ont fait une communication d'après laquelle il paraissait possible de diminuer le temps de la digestion avec l'acide molybdique. Quatre à six heures suffiraient complétement pour précipiter l'acide phosphorique à l'état de phospho-molybdate d'ammonium. On n'a pas encore publié de données numériques à ce sujet; aussi, je crois que les deux séries de contrôle qui suivent pourront trouver place ici.

1re *série.* — 50 centimètres cubes de phosphate de sodium abandonnèrent, par évaporation et calcination :

0gr.2330 $P^2Na^4O^7$	=	0gr.1244	d'acide phosphorique.
0gr.2323 —	=	0gr.1240	—
0gr.2323 —	=	0gr.1240	—
Moyenne.	=	0gr.1241	d'acide phosphorique.

On laissa digérer chaque fois 50 centimètres cubes de la solution avec du liquide molybdique en quantité suffisante, à 50° centigrades; le précipité fut dissous dans de l'ammoniaque étendue et reprécipité par le mélange au chlorure de magnésium.

Deux heures avec le liquide molybdique	= 0gr.1941 $P^2Mg^2O^7$	= 0gr.1243	d'acide phosphorique.
Cinq — —	= 0gr.1956 —	= 0gr.1251	—
Vingt-quatre — —	= 0gr.1950 —	= 0gr.1247	—

2e *série.* — 50 centimètres cubes de phosphate de sodium laissèrent, par évaporation et calcination :

0gr.2332 $P^2Na^4O^7$	=	0gr.1245	d'acide phosphorique.
0gr.2326 —	=	0gr.1242	—
0gr.2335 —	=	0gr.1246	—
Moyenne.	=	0gr.1244	d'acide phosphorique.

Deux heures avec le liquide molybdique	= 0gr.1952 $P^2Mg^2O^7$	= 0gr.1248	d'acide phosphorique.
Cinq — —	= 0gr.1957 —	= 0gr.1252	—
Vingt-quatre — —	= 0gr.1941 —	= 0gr.1241	—

Une digestion de quatre à six heures suffit donc pour précipiter complétement l'acide phosphorique. Je pourrais confirmer cette règle par de nombreux exemples.

Après avoir présenté ces observations sur le dosage pondéral de l'acide phosphorique, il ne sera peut-être pas inutile de rappeler en peu de mots la série des opérations et la manière exacte de procéder.

1. Pour précipiter par le molybdate d'ammonium, on prend une quantité de matière qui contienne de $0^{gr}.1$ à $0^{gr}.2$ d'acide phosphorique; jamais plus de $0^{gr}.2$. On étend la liqueur de manière que cette quantité d'acide phosphorique se trouve en dissolution dans 50 à 100 centimètres cubes.

2. On prépare la dissolution molybdique, d'après Frésénius, en dissolvant 150 grammes de molybdate d'ammoniaque dans 1 litre d'eau, et versant cette dissolution dans 1 litre d'acide nitrique pur (1).

3. La quantité à employer de ce liquide molybdique doit être calculée de telle sorte qu'il y ait, pour une partie d'acide phosphorique, 50 parties d'acide molybdique environ.

Comme le molybdate d'ammonium du commerce contient environ 83 pour 100 d'acide molybdique, il faut environ 100 centimètres cubes de la dissolution molybdique ci-dessus pour précipiter $0^{gr}.1$ d'acide phosphorique.

4. Un grand excès d'acide molybdique n'est pas un obstacle direct à l'exactitude du dosage, mais c'est un *impedimentum* dont il est préférable de ne pas surcharger la liqueur, car il se précipite presque toujours de l'acide molybdique qu'il est difficile ensuite de dissoudre dans l'ammoniaque.

5. Il suffit, pour précipiter complétement l'acide phosphorique, de laisser digérer pendant quatre à six heures avec la solution molybdique, à 50° centigrades.

6. Le précipité jaune est filtré après refroidissement et lavé avec un mélange de dissolution de molybdate d'ammonium et d'eau (1 : 1, Frésénius). Du reste, la concentration du liquide laveur peut être aussi de 3 : 1.

7. Le précipité jaune de phosphomolybdate d'ammonium est dissous sur le filtre avec de l'ammoniaque étendue et *chaude* (1 partie d'ammoniaque liquide du commerce + 3 parties d'eau). La dissolution s'opère plus facilement à chaud qu'à froid. Il faut ensuite neutraliser l'excès d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique ; il se forme du chlorure d'ammonium ; on doit éviter un excès de ce sel, et, pour cela, dissoudre le précipité jaune dans aussi peu d'ammoniaque que possible.

8. On neutralise par l'acide chlorhydrique la plus grande partie de l'excès d'ammoniaque qui est presque inévitable quand on opère la dissolution sur le filtre ; on cesse lorsque le précipité qui prend naissance, au lieu de disparaître rapidement, ne se dissout plus que peu à peu (Frésénius).

9. Il est alors nécessaire de *refroidir* le liquide avant d'y ajouter le mélange magnésien, car il se précipite parfois, à chaud, des sels basiques de magnésium qui augmentent le poids du phosphate ammoniaco-magnésien (Brunner).

10. L'acide phosphorique est précipité de la dissolution faiblement ammoniacale par le mélange au chlorure de magnésium (pas de sulfate) ; on le prépare avec 110 grammes de chlorure de magnésium cristallisé, 140 de chlorure d'ammonium, 700 d'ammoniaque liquide (du commerce) et 1300 d'eau.

11. Pour précipiter $0^{gr}.1$ d'acide phosphorique, on se sert de 10 centimètres cubes de ce mélange ; ces 10 centimètres cubes contiennent environ le double de la quantité de magnésie nécessaire pour précipiter l'acide phosphorique. Un certain excès de magnésie n'est point inutile, car la présence des sels solubles de cette base diminue la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien dans la dissolution d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium.

12. Après l'addition du mélange magnésien, on ajoute $^1/_3$ de volume d'ammoniaque liquide concentrée ; le volume total du liquide ne doit pas dépasser 100 à 110 centimètres cubes.

---

(1) Il ne faut pas faire l'inverse ; il ne faut pas verser l'acide nitrique dans la dissolution de molybdate d'ammoniaque. M.

13. Trois à quatre heures plus tard, le phosphate ammoniaco-magnésien est complétement séparé et peut être séparé par filtration.

14. Le précipité est lavé sur le filtre avec de l'ammoniaque étendue (3 : 1) jusqu'à ce que la réaction du chlore disparaisse dans le liquide filtré. Il ne faut pas prolonger le lavage outre mesure, car le phosphate ammoniaco-magnésien, très-difficilement soluble dans l'ammoniaque liquide étendue, l'est cependant un peu.

15. Il est inutile de faire aucune correction pour le phosphate ammoniaco-magnésien resté en dissolution dans les 110 centimètres cubes. Les expériences de contrôle citées plus haut donnent, sans correction de cette nature, des résultats plutôt trop élevés que trop faibles.

16. Après dessiccation, le phosphate ammoniaco-magnésien est séparé du filtre (qui est brûlé à part) et calciné ; la flamme est d'abord très faible, on l'augmente ensuite ; enfin, on chauffe au chalumeau à gaz. Il est prudent de ne pas négliger cette dernière calcination, car, en présence de beaucoup d'acide molybdique (Rose), la dissolution ammoniacale abandonne, avec le phosphate ammoniaco magnésien, des traces d'acide molybdique qui se volatilise lorsqu'on chauffe à haute température.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Nous ne considérons que la méthode uranique. Excellente, dans la plupart des cas, cette méthode donne parfois, et notamment dans l'analyse du phosphate acide de calcium, des résultats qui ne concordent pas avec ceux de l'analyse pondérale ; ils sont généralement inférieurs à ces derniers.

Éluder ces difficultés, indiquer une voie par laquelle on évite les sources d'erreur de la méthode, tel fut notre dessein, et c'est pour ce motif que nous avons entrepris les expériences de vérification dont nous parlerons plus loin. Nous nous appuierons sur ces expériences pour exposer brièvement, à la fin de cette notice, l'ensemble du procédé, ainsi que nous venons de le faire pour l'analyse pondérale.

Frésénius, Neubauer et Luck [*Gutachten über die besten Methoden der Analyse der Künstlichen Dünger*, c'est-à-dire *Examen des meilleures méthodes d'analyse des engrais artificiels* (*Zeitschrift für analytische Chemie*, t. X, p. 138)] assurent, dans la description du titrage par l'urane, tel qu'il a été pratiqué jusqu'à ce jour, que ses résultats sont absolument exacts lorsque l'acidé phosphorique est uni aux alcalis et à la magnésie ; par contre, la présence du sesquioxyde de fer, de l'alumine et de la chaux compliquerait des difficultés qui rendraient une modification du procédé nécessaire. Disons d'abord en quoi consistait *le mode de titrage de l'acide phosphorique usité jusqu'à ce jour.*

Dans un volume déterminé, généralement 50 centimètres cubes de la dissolution d'acide phosphorique, préparée de quelque manière que ce fût, on versait une quantité connue d'acétate de sodium et d'acide acétique libre, puis on ajoutait de la dissolution d'urane ; on faisait bouillir le liquide, on en essayait alors une goutte par le ferrocyanure de potassium et l'on recommençait jusqu'à coloration brune signalant un excès d'urane.

La modification de Frésénius, Neubauer et Luck consiste à procéder inversement.

Dans une quantité connue de solution uranique, on verse de l'acide phosphorique avec une burette jusqu'à ce que cesse la réaction du ferrocyanure de potassium.

Ce furent les propriétés du phosphate de calcium en solution acétique qui déterminèrent Frésénius, Neubauer et Luck, à modifier le procédé ordinaire. Lorsque l'on chauffe une dissolution acétique de phosphate de calcium, il se précipite du phosphate de calcium, si la liqueur n'est pas trop étendue. Or, le titrage par la solution d'urane ne réussit qu'à chaud ; aussi Frésénius, Neubauer et Luck attribuent-ils à l'appauvrissement du liquide en phosphate de calcium, par précipitation, l'infériorité fréquemment observée des chiffres obtenus par le titrage uranique, relativement aux résultats de l'analyse pondérale.

Cette précipitation n'est possible que dans un cas, lorsqu'on chauffe la dissolution de phosphate de calcium *avant* d'ajouter la solution d'urane ; et c'est ce qui paraît avoir eu lieu dans les expériences de contrôle de Frésénius, Neubauer et Luck, expériences dont les résultats furent trop faibles. Cependant, si l'on ajoute à froid la quantité d'urane approximativement

nécessaire, et que l'on chauffe seulement *après* cette addition, on ne conçoit pas pourquoi il se précipiterait plus de calcium que par la méthode inverse. On pourrait, du reste, objecter qu'il n'est pas possible d'ajouter de prime-abord, à une dissolution d'acide phosphorique dont le titre est inconnu, assez de dissolution d'urane pour qu'il n'y ait plus de précipitation à chaud. Toutefois, lorsqu'on opère par la méthode volumétrique, on ne se contente jamais d'*un seul* titrage ; le premier fournit les indications préliminaires, et, quand on exécute le second, il est possible de verser de la solution d'urane jusqu'à ce que le point de saturation soit presque atteint et d'éviter ainsi la précipitation du phosphate de calcium.

Ces considérations ont été confirmées par les expériences de contrôle. Je me dispenserai de reproduire ici de longues séries de chiffres, car Schumann est parvenu récemment au même résultat (*Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XI, p. 388).

Schumann dit que, par la méthode inverse, il a trouvé souvent des chiffres trop élevés. Il ne m'a pas été possible d'en découvrir la raison, car, théoriquement, les deux méthodes doivent donner les mêmes résultats, et elles les ont donnés dans nos expériences de contrôle.

Superphosphate de charbon d'os.

20 grammes étendus d'eau de manière à former un litre.

a. 50 centimètres cubes au titrage = 16^{cc}.9 de solution d'urane au titre de 0.00522 = **8.82** pour 100 d'acide phosphorique soluble ;

b. 20 centimètres cubes de la solution d'urane, au titre de 0.00522 = 59^{cc}.1 de la solution précédente = **8.83** pour 100 d'acide phosphorique soluble.

Superphosphate de guano Baker.

20 grammes étendus avec de l'eau de manière à former un litre.

a. 50 centimètres cubes = 29^{cc}.2 d'urane $\times$ 0.00522 = **15.24** pour 100 d'acide phosphorique soluble ;

b. 20 centimètres cubes d'urane, au titre de 0.00522 = 34^{cc}.1 de la solution précédente = **15.31** pour 100 d'acide phosphorique soluble.

Le procédé de titrage renversé ne donne donc pas d'autres résultats que l'ancien procédé, pourvu qu'en appliquant ce dernier on observe les précautions nécessaires. Aussi ne me paraît-il pas que le procédé de Frésénius, Neubauer et Luck présente aucun avantage ; j'incline même (avec un grand nombre de chimistes) à considérer le procédé de titrage renversé comme plus incommode, plus long, bref, moins avantageux que le premier. Ainsi, par exemple, l'observation de la réaction finale (celle de l'urane sur le ferrocyanure de potassium) par le nouveau procédé me semble moins certaine qu'avec l'ancien, car il est plus facile de saisir le moment précis où cette réaction apparaît que celui où elle disparaît. Toutefois, je ferai observer expréssément que je n'attache pas une grande importance à ces détails ; il est certainement possible, en opérant avec soin, d'obtenir exactement les mêmes résultats par le nouveau procédé et par l'ancien ; mais il n'y a aucun motif de renoncer à l'ancien, que l'on a reconnu commode.

Si je crois pouvoir admettre que le nouveau procédé volumétrique ne présente aucun avantage sur l'ancien, je ne veux pas dire pour cela que l'ancien procédé, tel qu'il a été pratiqué jusqu'à ce jour, ait donné des résultats absolument exacts. Bien loin de là, la comparaison entre la méthode volumétrique et la méthode pondérale a toujours été défavorable à la première, qui donne constamment des résultats trop faibles.

Je ne citerai que quelques-unes des nombreuses expériences de contrôle qui ont été faites pour vérifier le procédé de titrage ; elles sont comprises dans le tableau suivant. Je crois, en outre, pouvoir démontrer que le procédé usité jusqu'à ce jour *doit* aboutir à des nombres erronés par défaut.

Les dissolutions d'acide phosphorique qui ont servi aux dosages suivants étaient des extraits aqueux de *superphosphates* ; ces superphosphates furent analysés par les diverses méthodes.

Voici ce que l'on trouva en centièmes d'acide phosphorique :

PAR LA MÉTHODE PONDÉRALE. Mélange au chlorure de magnésium.	PAR LA MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE. Titre déterminé relativement au phosphate de sodium.	DIFFÉRENCE.
10.91 pour 100.	10.50 pour 100.	0.41 pour 100.
7.13 —	6.81 —	0.32 —
15.63 —	15.16 —	0.47 —
15.61 —	15.23 —	0.38 —
18.30 —	18.17 —	0.13 —
15.77 —	15.68 —	0.09 —
18.23 —	17.75 —	0.48 —
17.65 —	17.60 —	0.05 —
10.89 —	10.40 —	0.49 —
18.30 —	18.17 —	0.13 —
16 92 —	16.70 —	0.22 —
18.06 —	17.76 —	0.30 —
10.89 —	10.47 —	0.42 —
10.57 —	10.36 —	0.21 —
16.18 —	15.89 —	0.29 —
9.98 —	9.57 —	0.41 —
9.02 —	8.73 —	0.29 —
18.97 —	18.83 —	0.14 —
9.21 —	8.89 —	0.32 —
9.28 —	9.15 —	0.13 —
15.80 —	15.47 —	0.33 —

Différence moyenne entre l'analyse pondérale et l'analyse volumétrique : **0.29** pour 100.

Les différences sont parfois si considérables que les erreurs de la méthode volumétrique ne sont pas indifférentes pour les praticiens.

Pour en rechercher l'origine, *on commença par examiner comment se comporte une solution d'urane en présence d'une dissolution de phosphate de sodium, d'une part, et d'une dissolution de phosphate de calcium, d'autre part.* Voici le résultat remarquable auquel on fut conduit :

a. Pour précipiter complètement l'acide phosphorique ($0^{gr}.1244$) contenu dans 50 centimètres cubes d'une dissolution de phosphate de sodium, il fallut y verser 10 centimètres cubes de la dissolution connue (acétate de sodium + acide acétique) et ajouter $23^{cc}.5$ d'azotate d'urane. On en déduisit le titre de la solution d'urane :

1 centimètre cube = **0.00529** P^2O^5.

b. On prépara comme il suit une dissolution de phosphate acide de calcium ; on fit digérer du phosphate basique de calcium pur avec la quantité d'acide sulfurique calculée, on étendit la solution, on précipita la liqueur filtrée par le molybdate d'ammonium et l'on dosa par la méthode pondérale :

50 centimètres cubes = $0^{gr}.1862$ $Mg^2P^2O^7$ = $0^{gr}.11909$ P^2O^5.
= $0^{gr}.1868$ — = $0^{gr}.11947$ —

Moyenne. = $0^{gr}.11928$ P^2O^5.

50 centimètres cubes = $22^{cc}.3$ de la solution d'urane de l'essai *a.*

On en déduisit le titre de la solution d'urane par rapport au sel de chaux.

1 centimètre cube = **0.00535** P^2O^5.

Le titre de la solution d'urane est donc plus élevé pour le phosphate de calcium que pour le phosphate de chaux ; ou, en d'autres termes, *pour précipiter une même quantité d'acide phosphorique, il faut moins d'urane, lorsque cet acide est combiné avec la chaux, que lorsqu'il est combiné avec la soude.*

Je ne puis trouver pour ce fait d'autre explication que celle-ci : Le sel de calcium laisse déposer du phosphate de calcium avec le phosphate d'urane, lors même que l'on ajoute la solution d'urane à la solution du phosphate de calcium, à froid. On peut en donner la preuve directe en analysant les précipités formés par l'urane dans la dissolution de phosphate acide de calcium ; on voit qu'ils ne sont pas exempts d'impuretés.

On dosa d'abord l'acide phosphorique contenu dans les précipités d'urane pour constater si les précipités qui prenaient naissance dans les phosphates de calcium contenaient bien tout l'acide phosphorique de la solution. 50 centimètres cubes d'une dissolution de phosphate acide de calcium étaient précipités par le molybdate d'ammonium ; l'acide phosphorique

était précipité ensuite par le mélange magnésien, puis on comparait la quantité d'acide phosphorique indiquée par ce dosage avec celle que l'on trouvait en précipitant par l'urane, rassemblant le précipité, le dissolvant dans l'acide nitrique, faisant digérer avec le molybdate d'ammonium, etc.

On verra, en consultant le tableau suivant, qu'on retrouve dans les précipités produits par l'urane autant d'acide phosphorique qu'il y en avait primitivement dans la solution.

Acide phosphorique de 50 centimètres cubes.

	Dosé directement.	D'après le précipité produit par la solution d'urane.	D'après le titre déterminé au moyen du phosphate de sodium, la solution d'urane n'aurait dû précipiter que :
Phosphate acide de calcium pur.	$0^{gr}.11635$	$0^{gr}.11622$	$0^{gr}.11426$
— —	$0^{gr}.11635$	$0^{gr}.11667$	$0^{gr}.11426$
— —	$0^{gr}.18436$	$0^{gr}.18407$	$0^{gr}.18198$
Superphosphate ammoniacal.....	$0^{gr}.09210$	$0^{gr}.09216$	$0^{gr}.08887$
Guano désagrégé..............	$0^{gr}.093701$	$0^{gr}.09281$	$0^{gr}.091517$
Superphosphate de charbon d'os.	$0^{gr}.11135$	$0^{gr}.11220$	$0^{gr}.10975$
— de guano Baker.	$0^{gr}.19085$	$0^{gr}.18990$	$0^{gr}.188295$
— de cendre d'os..	$0^{gr}.161820$	$0^{gr}.16140$	$0^{gr}.158900$

Ces nombres prouvent que le précipité dû à l'urane contient tout l'acide phosphorique de la dissolution, mais ils prouvent aussi qu'il a suffi, pour précipiter tout cet acide phosphorique, d'employer une quantité d'urane inférieure à celle que l'on eût pu prévoir d'après le titrage de cette solution par le phosphate de sodium.

Le précipité ne pouvait donc pas être du phosphate d'urane pur, mais il devait contenir aussi de la chaux.

Il est facile de déceler la présence de cette base dans les précipités de cette nature :

On eut recours à la méthode de Reissig. Après avoir dissous le précipité dans l'acide nitrique, on sépara l'acide phosphorique à l'aide de l'étain ; les faibles traces d'étain qui se dissolvent toujours dans cette opération furent précipitées par l'hydrogène sulfuré ; on précipita l'urane, à son tour, par le sulfure d'ammonium et, dans le liquide ammoniacal, on précipita la chaux par l'oxalate d'ammonium ; on la rassembla et on la pesa.

Un précipité, analysé de cette manière, contenait :

Acide phosphorique................	$0^{gr}.2414$
Oxyde d'urane....................	$0^{gr}.9091$
Eau............................	$0^{gr}.0494$

et, de plus, des quantités appréciables de soude.

Si l'on calcule la quantité d'oxyde d'urane qui correspondrait à l'acide phosphorique de cette analyse, dans le cas où tout cet acide serait uni à de l'oxyde d'urane, on a :

P^2O^5 $0^{gr}.2414$ = $0^{gr}.9700$ d'oxyde d'urane théoriquement ;
Oxyde d'urane réellement trouvé : 0.9091.

Le précipité formé au sein des dissolutions de phosphate acide de calcium contient donc moins d'urane que la quantité correspondante à l'acide phosphorique, et il en résulte que :

Pour précipiter un poids donné d'acide phosphorique dans les conditions habituelles du titrage par l'urane, il suffira de verser dans la liqueur une certaine quantité d'urane, inférieure à la quantité théorique, parce qu'il se précipite toujours du phosphate de calcium avec le phosphate d'urane.

Et ce fait explique pourquoi
le calcul de l'acide phosphorique des dissolutions de phosphate acide de calcium donne toujours des résultats trop faibles, lorsque le titre de la solution d'urane, sur lequel on s'appuie, a été établi à l'aide du phosphate de sodium.

Il est facile de soumettre à une vérification expérimentale immédiate les explications qui précèdent ; il suffira de titrer avec la même solution d'urane deux liqueurs contenant des quantités égales d'acide phosphorique, mais dans l'une desquelles cet acide sera combiné avec la soude, et, dans l'autre, avec le sodium ; il faudra employer plus de solution d'urane pour déterminer la réaction finale avec le phosphate de sodium qu'avec le phosphate de calcium.

L'essai suivant a été fait dans ce sens :

50 centimètres cubes de solution de phosphate acide de calcium, qui contenaient $0^{gr}.1294$ d'acide phosphorique, exigèrent, jusqu'à l'apparition de la réaction finale, **25** centimètres cubes de nitrate d'urane.
100 centimètres cubes d'une dissolution de phosphate de sodium furent évaporés et laissèrent $0^{gr}.9470$ de pyrophosphate de sodium = $0^{gr}.5055$ d'acide phosphorique ; il y a donc $0^{gr}.1294$ d'acide phosphorique dans $25^{cc}.60$ de dissolution. Il fallut employer, pour les saturer, **$25^{cc}6$** de solution d'urane.

Titre de la solution d'urane d'après le sel de calcium = 0.005176
— — de sodium = 0.005055 p. centimètre cube.

Nous avons indiqué la marche à suivre pour éviter la cause d'erreur inhérente à la méthode de titrage par l'urane, lorsqu'on l'applique au phosphate de calcium. *Il faut fixer le titre dans des conditions analogues à celles que présentera plus tard le dosage de l'acide phosphorique des sels solubles de calcium* (*solutions de superphosphates*); *on évitera donc d'établir le titre de la solution d'urane avec le phosphate de sodium, et l'on emploiera dans ce but le phosphate de calcium.*

Au laboratoire de la station d'essais de chimie agricole de Halle, on faisait d'abord digérer du phosphate basique de calcium pur avec la quantité d'acide sulfurique calculée ; on filtrait pour séparer le sulfate de calcium et l'on étendait la liqueur filtrée de telle sorte qu'il y eût dans 50 centimètres cubes $0^{gr}.125$ d'acide phosphorique environ. Cette liqueur correspondait à une solution de superphosphate à 12 $^1/_2$ pour 100, préparée avec 20 grammes de superphosphate étendus d'eau jusqu'au litre. On détermina enfin le titre de ce liquide par l'analyse pondérale, en se servant du mélange au chlorure de magnésium, après précipitation par le molybdate d'ammonium.

La facilité et la rapidité avec lesquelles on peut contrôler aussi souvent qu'on le veut le liquide titré préparé avec le phosphate de sodium sont de précieux avantages pour le chimiste, qui ne dispose pas du matériel nécessaire à la pratique plus délicate de la méthode molybdique. Cette considération nous a engagés à tenter l'application du même procédé au phosphate de calcium, et, comme le prouvent les nombres suivants, nous avons réussi. Il suffit de dissoudre du phosphate tribasique de calcium dans un excès d'acide nitrique aussi petit que possible pour avoir un liquide dont on fixera le titre par évaporation et calcination, en observant quelques mesures de précaution qu'il est inutile d'indiquer. Il est évident que le phosphate de calcium doit être exempt de tout mélange (et même de phosphate neutre de calcium). Que l'on traite maintenant ce phosphate de calcium pur par l'acide nitrique, il se forme du phosphate acide de calcium, et, par suite aussi, de l'acide phosphorique ; mais si l'on ajoute de l'ammoniaque, il se reformera du phosphate basique de calcium, et si l'on veut déterminer le titre d'une dissolution de ce genre, il suffira d'en évaporer un volume connu en ajoutant de l'ammoniaque et de chasser l'azotate de cette base par calcination, puis de peser le phosphate basique de calcium ; il sera facile alors de calculer combien le liquide contient d'acide phosphorique.

Quant au mode d'opérer, le meilleur consisterait à prendre 50 centimètres cubes de liquide avec la pipette dont on s'est servi pour fixer le titre de la solution d'urane, à évaporer, humecter ensuite avec de l'ammoniaque et calciner ; il est nécessaire d'opérer aussi rapidement que possible et dans une capsule bien couverte, car le phosphate de calcium augmente de poids très-rapidement sur la balance.

Pour contrôler l'exactitude de cette méthode de titrage, on a fait les essais suivants :

a.

Évaporation.	50 centimètres cubes de dissolution	= $0^{gr}.2710$ $P^2Ca^3O^8$	= $0^{gr}.12413$ P^2O^5.
	50 —	= $0^{gr}.2701$ —	= $0^{gr}.12373$ —
	50 —	= $0^{gr}.2713$ —	= $0^{gr}.12427$ —
Molybdate d'ammoniaque.	50 centimètres cubes de solution	= $0^{gr}.1942$ $P^2Mg^2O^7$	= $0^{gr}.12429$ P^2O^5.
Titrage par l'urane. (Titre calcaire.)	50 centimètres cubes = $23^{cc}.8$ d'urane (1 centimètre cube = 0.00522)		= 0.12424 P^2O^5.

b.

Évaporation.	50 centimètres cubes de solution	= $0^{gr}.2865$ $P^2Ca^3O^8$	= $0^{gr}.13125$ P^2O^5.
	50 —	= $0^{gr}.2891$ —	= $0^{gr}.13244$ —
	50 —	= $0^{gr}.2876$ —	= $0^{gr}.13175$ —

Molybdate d'ammoniaque.	50 centimètres cubes de solution = $0^{gr}.2068$ $P^2Mg^2O^7$ = $0^{gr}.13235$ P^2O^5.
	50 — = $0^{gr}.2069$ — = $0^{gr}.13242$ —

La méthode de titrage ci-dessus décrite serait donc aussi exacte, mais plus rapide et plus commode que la méthode molybdique.

Si la compensation était à peu près constante, la quantité d'acide phosphorique des superphosphates, calculée d'après le titre calcaire, concorderait mieux avec le résultat du dosage analytique.

Et c'est ainsi qu'il en a été, comme le prouvent les exemples suivants :

ACIDE PHOSPHORIQUE EN CENTIÈMES D'APRÈS :

l'analyse pondérale.	l'analyse volumétrique. (Titre calcaire.)	DIFFÉRENCE.
19.09	19.06	— 0.03
11.14	11.14	0.00
15.80	15.78	— 0.02
10.57	10.52	— 0.05
16.18	16.18	0.00
18.97	19.05	+ 0.08
11.30	11.16	— 0.14
19.30	19.40	+ 0.10
18.46	18.53	+ 0.07
18.70	18.66	— 0.04
31.73	31.73	0.00
9.34	9.36	+ 0.02
11.08	11.00	— 0.08

Les nombres qui précèdent, empruntés aux journaux analytiques de la station d'essai, me semblent prouver que la concordance entre l'analyse volumétrique et l'analyse pondérale ne laisse rien à désirer, lorsqu'on emploie une solution d'urane titrée avec le phosphate acide de calcium. Il est utile de faire remarquer encore une fois que, *pour obtenir des résultats exacts, il faut titrer avec une dissolution de phosphate acide de calcium, et non avec la dissolution de phosphate de sodium usitée jusqu'à ce jour.*

Or, le phosphate de calcium pur est plus difficile à trouver dans le commerce que le phosphate de sodium ; aussi était-il désirable de préparer avec ce dernier un liquide de titrage réunissant les conditions voulues.

En conséquence, on essaya de fixer le titre du phosphate de sodium par rapport à la solution d'urane (acétique ou nitrique) en ajoutant des sels de calcium. Le précipité de phosphate de calcium fut repris par l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique, et l'on titra le liquide additionné de 10 centimètres cubes d'acétate de sodium + acide acétique. Le résultat ne répondit pas à l'attente. Dans 50 centimètres cubes de dissolution de phosphate de sodium, on versait une dissolution d'un sel de calcium à 10 pour 100 et l'on ajoutait ensuite l'urane. Voici les quantités employées :

50 centimètres cubes de phosphate de sodium,	sans sels de calcium....		= 23^{cc}.	de solution d'urane (nitrique).
50 —	—	+ 1 centimètre cube de solution de chlorure de calcium........	= $23^{cc}.5$	*Idem.*
50 —	—	+ 3 centimètres cubes de solution de chlorure de calcium....	= $23^{cc}.5$	*Idem.*
50 —	—	+ 10 centimètres cubes de solution de chlorure de calcium....	= $23^{cc}.5$	*Idem.*
50 —	—	+ 6 centimètres cubes de solution de nitrate de calcium....	= $23^{cc}.5$	*Idem.*
50 —	—	+ 6 centimètres cubes de solution d'acétate de calcium	= $23^{cc}.5$	*Idem.*

50 centimètres cubes de phosphate de sodium	+ 20 centimètres cubes de solution de sulfate de calcium....	= 23^{cc}.5	de solutio d'nurane (nitrique). *Idem.*
50 — —	sans sels de calcium...	= 23^{cc}.9	de solution d'urane (acétique).
50 — —	+ 3 centimètres cubes de chlorure de calcium.	= 23^{cc}.9	Le précipité de phosphate de calcium se dissolvit dans les centimètres cubes d'acétate de sodium et d'acide acétique ajoutés pour le titrage.
50 — —	+ 10 centimètres cubes de chlorure de calcium.	= 23^{cc}.9	
50 — —	+ 3 centimètres cubes de chlorure de calcium.	= 23^{cc}.9	Le précipité de phosphate de calcium fut dissous dans l'acide acétique, et l'on ajouta pour le titrage, comme de coutume, 10 centimètres cubes d'acétate de sodium + A.
50 — —	+ 10 centimètres cubes de chlorure de calcium	= 23^{cc}.9	

Le résultat cherché ne se présenta donc point, et l'on dut se borner à l'emploi du phosphate de calcium pur, comme substance titrante. Il nous est impossible d'expliquer cet insuccès. Toutefois, nous avons pensé qu'il y avait lieu de reproduire les observations précédentes. Peut-être d'autres seront-ils plus heureux et trouveront-ils le moyen de surmonter ou de tourner l'obstacle devant lequel nous nous sommes arrêtés.

La concordance entre l'analyse pondérale et l'analyse volumétrique fut imparfaite dans un cas spécial : ce fut *lorsqu'on analysa des superphosphates contenant des sels ammoniacaux* ; on en rencontre dans le commerce, tels sont les guanos du Pérou désagrégés et les superphosphates ammoniacaux, contenant du sulfate d'ammoniaque.

Les nombres suivants confirment ce que nous avançons :

		Analyse pondérale. (Molybdène, etc.)	Analyse volumétrique. (Titre calcaire.)	DIFFÉRENCE.
Superphosphate ammoniacal.	I.	9.02 pour 100 P^2O^5.	8.86 pour 100 P^2O^5.	0.16 pour 100.
	II.	9.47 —	9.25 —	0.22 —
	III.	10.21 —	10.06 —	0.15 —
Guano désagrégé	I.	9.98 —	9.72 —	0.26 —
	II.	9.21 —	9.02 —	0.19 —
	III.	8.96 —	8.84 —	0.12 —

La cause de l'infériorité ne pouvait résider que dans la présence des sels ammoniacaux ; on a donc analysé par liqueur titrée de dissolution de superphosphates, auxquelles on avait ajouté divers sels ammoniacaux, et l'on a obtenu les résultats suivants :

I. 50 centimètres cubes de phosphate acide de calcium = 0.12236 P^2O^5 furent mélangés avec 10 centimètres cubes d'acétate de sodium et d'acide acétique, et 50 autres centimètres cubes avec de l'acétate d'ammonium et de l'acide acétique (dans le même rapport).

50 centimètres cubes + 10 centimètres cubes d'acétate de sodium = 22^{cc}.9 d'azotate d'urane.
50 — + 10 — d'ammonium = 22^{cc}.2 —

La réaction, en présence des sels ammoniacaux, fut donc en avance de 0^{cc}.7 sur l'autre. Le même effet fut produit par d'autres sels ammoniacaux.

			Azotate d'urane.
50 centimètres cubes (1)	+ 10 centimètres cubes	de chlorure d'ammonium concentré	= 22^{cc}.3
50 —	+ 5 —	de sulfate d'ammonium —	= 22^{cc}.2
50 —	+ 3 —	— —	= 22^{cc}.3
50 —	+ 1 1/2 —	— —	= 22^{cc}.4

II. 50 centimètres cubes de phosphate de calcium = 0.18436 P^2O^5.

			Solution d'azotate d'urane.
50 centimètres cubes	+ 10 centimètres cubes	d'acétate de sodium......................	= 34^{cc}.4
50 —	+ 10 —	d'acétate d'ammonium....................	= 33^{cc}.7
50 —	+ 10 —	de solution de sulfate d'ammonium concentrée.	= 33^{cc}.7
50 —	+ 5 —	—	= 33^{cc}.7
50 —	+ 2^{cc}.5	—	= 33^{cc}.7

(1) Également additionnés de 10 centimètres cubes d'acétate de sodium + acide acétique.

De ces chiffres il résulte que la présence de sels ammoniacaux accélère sensiblement la réaction de la dissolution d'urane sur le ferrocyanure de potassium, et c'est en raison de ce fait que l'analyse pondérale doit donner des résultats trop faibles en présence des sels ammoniacaux, lors même qu'on se sert d'une dissolution de nitrate d'urane, titrée avec le phosphate acide de calcium.

Si l'on voulait chercher l'explication de ce fait, on pourrait être tenté d'admettre que, dans ce cas, c'est le phosphate acide de *calcium* qui a fait apparaître prématurément la réaction, grâce à la présence simultanée de sels ammoniacaux. Il n'en est cependant pas ainsi ; le phosphate de *sodium* occasionne, dans les mêmes conditions, une dépression semblable.

	Azotate d'urane.
50 centimètres cubes de phosphate de sodium + 10 centimètres cubes d'acétate de sodium...	= 23^{cc}.5
50 — — + 10 — d'acétate d'ammonium.	= 23^{cc}.0

On essaya la même solution d'urane avec du phosphate de calcium, et l'on trouva :

	Azotate d'urane.
50 centimètres cubes de phosphate de calcium + 10 centimètres cubes d'acétate de sodium...	= 22^{cc}.3
50 — — + 10 — d'acétate d'ammonium.	= 21^{cc}.5

50 centimètres cubes de phosphate de sodium = 0^{gr}.1244 P^2O^5.
50 — — de calcium = 0^{gr}.11928 P^2O^5.

Il y aurait quelque intérêt à rechercher *si l'acétate d'urane se comportait dans ce cas comme le nitrate.*

50 centimètres cubes de phosphate de sodium = 0^{gr}.1244 P^2O^5 + 10 centimètres cubes d'acétate de sodium = 24^{cc}.25 d'acétate d'urane.

50 centimètres cubes de phosphate de sodium = 0^{gr}.1244 P^2O^5 + 10 centimètres cubes d'acétate d'ammonium = 24^{cc}.05 d'acétate d'urane.

50 centimètres cubes de phosphate de calcium = 0^{gr}.11928 P^2O^5 + 10 centimètres cubes d'acétate de sodium = 22^{cc}.6 d'acétate d'urane.

50 centimètres cubes de phosphate de calcium = 0^{gr}.11928 P^2O^5 + 10 centimètres cubes d'acétate d'ammonium = 22^{cc}.4 d'acétate d'urane.

Si la réaction apparaît prématurément, lorsqu'on se sert de nitrate d'urane, en présence des sels ammoniacaux, *l'acétate d'urane* ne produit cet effet qu'*à un bien moindre degré*, et l'on peut se demander s'il ne convient pas de remplacer par *l'acétate le nitrate* qui sert généralement au titrage (1).

Il existe un préjugé très-répandu contre l'emploi de l'acétate d'urane ; on admet qu'il se décompose plus rapidement que le nitrate, sous l'influence de la lumière, et laisse déposer un sel basique ; et, par suite, on suppose que le titre d'une dissolution d'acétate d'urane s'altère plus rapidement que le titre d'une dissolution de nitrate.

Le rédacteur de ce mémoire savait depuis longtemps qu'une dissolution de nitrate d'urane, conservée avec un léger excès d'acide libre et exposée directement à la lumière solaire, ne change de titre qu'avec une extrême lenteur ; pour l'acétate d'urane, les renseignements faisaient défaut, et c'est pour ce motif que l'on entreprit les expériences de contrôle qui suivent :

De l'acétate d'urane fut dissous dans l'eau (à l'état de dilution ordinaire, 1 centimètre cube = environ 5 milligrammes P^2O^5) et exposé directement à la lumière solaire aussi souvent que possible, pendant deux mois, dans un vase de verre fermé avec un bouchon de caoutchouc. Dès que la dissolution eut été exposée quelque temps au soleil, on vit apparaître un trouble qui s'augmenta, par l'insolation prolongée, jusqu'à former un dépôt violet considérable.

A la lumière diffuse et pendant la nuit, ce dépôt se redissolvait presque complétement dans le liquide ; il réapparaissait au soleil.

Au bout de deux mois, pendant lesquels la solution d'urane avait été exposée très-souvent

(1) On sait que Neubauer a recommandé, dès le commencement, une dissolution d'acétate d'urane. Voir mon ouvrage : *Anleitung zur quantitative Analyse*, 5e édition, p. 339. Rémigius Frésénius.

au soleil, on contrôla le titre initial. Avant ce titrage, on sépara par filtration le léger dépôt qui ne se redissolvait plus dans l'obscurité.

50 centimètres cubes de phosphate de sodium + 10 centimètres cubes d'acétate de sodium *avant* l'exposition = 24 centimètres cubes d'urane.

50 centimètres cubes de phosphate de sodium + 10 centimètres cubes d'acétate de sodium *après* l'exposition = $24^{cc}.3$ d'urane.

Comme les 50 centimètres cubes de dissolution de phosphate de sodium contenaient $0^{gr}.1244$ d'acide phosphorique, on en déduisit le titre :

Avant l'insolation : $0^{gr}.00519$ P^2O^5 par centimètre cube.
Après — : $0^{gr}.00512$ — —

Le titre de la dissolution d'urane s'était donc légèrement modifié ; mais on avait fait simultanément une autre épreuve : on avait mélangé 250 centimètres cubes de la même solution uranique avec 10 centimètres cubes d'acide acétique concentré ; on les avait exposés au soleil dans des conditions identiques. Il n'apparut plus aucun trouble et le titre fut :

Avant l'exposition, 50 centimètres cubes = $25^{cc}.2$ de solution d'urane = $0^{gr}.004937$ de P^2O^5 par centimètre cube.

Après l'exposition, 50 centimètres cubes = $25^{cc}.2$ de solution d'urane = $0^{gr}.004937$ de P^2O^5 par centimètre cube.

L'addition d'une faible quantité d'acide acétique libre avait donc permis à la solution d'acétate d'urane de se conserver complétement, même à la lumière directe du soleil.

On ne peut donc soulever aucune objection contre l'emploi de l'acétate d'urane, pourvu que l'on ait soin d'ajouter une certaine quantité d'acide acétique libre, et la faible dépression que subit le titre déterminé par l'acétate d'urane, en présence des sels ammoniacaux, a probablement pour cause principale la présence de ces sels.

Il est vrai que, même en se servant d'acétate d'urane, on commet toujours une légère erreur dans le titrage des phosphates ammoniacaux.

On peut, du reste, éviter cette erreur, en *déterminant le titre de la solution d'urane, relativement au phosphate de calcium, en présence de sels ammoniacaux.* Alors on emploiera avec le même succès le nitrate ou l'acétate. Voici quelques détails à l'appui de ce qui précède :

PRISE DU TITRE.

Nitrate d'urane.

a. 50 centimètres cubes de phosphate de calcium = $0^{gr}.11928$ P^2O^5 + 10 centimètres cubes d'acétate de sodium = $22^{cc}.3$ d'urane.

b. 50 centimètres cubes de phosphate de calcium = $0^{gr}.11928$ P^2O^5 + 10 centimètres cubes d'acétate d'ammonium = $21^{cc}.5$ d'urane.

Titre **a** = $0^{gr}.00535$ P^2O^5 par centimètre cube.
Titre **b** = $0^{gr}.00555$ — —

Acétate d'urane.

c. 50 centimètres cubes de phosphate de calcium = $0^{gr}.11928$ P^2O^5 + 10 centimètres cubes d'acétate de sodium = $22^{cc}.6$ d'urane.

d. 50 centimètres cubes de phosphate de calcium = $0^{gr}.11928$ P^2O^5 + 10 centimètres cubes d'acétate d'ammonium = $22^{cc}.4$ d'urane.

Titre **c** = $0^{gr}.00528$ P^2O^5 par centimètre cube.
Titre **d** = $0^{gr}.00533$ — —

Le travail fut fait avec les superphosphates suivants :

1. Superphosphate ammoniacal.

(9.6 pour 100 d'azote, sous forme de sulfate d'ammonium) ; 20 grammes. On a étendu d'eau jusqu'à 1 litre ; on en a pris chaque fois 50 centimètres cubes pour les divers dosages.

Analyse pondérale = 0.1410 $Mg^2P^2O^7$ = **9.02** pour 100 P^2O^5.
Analyse volumétrique, faites chacune avec 50 centimètres cubes.

NITRATE D'URANE.

10 centimètres cubes d'acétate de sodium = $16^{cc}.5$ d'urane (titre **a**) 0.00535 = **8.83** pour 100.
10 — — d'ammonium = $16^{cc}.4$ — (titre **b**) 0.00555 = **9.10** —

ACÉTATE D'URANE.

10 centimètres cubes d'acétate de sodium = 17^{cc}.1 d'urane (titre **c**) 0.00528 = **9.03** pour 100.
10 — — d'ammonium = 17^{cc}.0 — (titre **d**) 0.00533 = **9.06** —

2. Guano désagrégé.

(10.4 pour 100 d'azote); 20 grammes de substance formant 1 litre de dissolution.

Analyse pondérale. 50 centimètres cubes = 0.1560 $Mg^2P^2O^7$ = **9.98** pour 100 P^2O^5.

Analyse volumétrique, avec 50 centimètres cubes.

NITRATE D'URANE.

10 centimètres cubes d'acétate de sodium = 18^{cc}.1 d'urane (titre **a**) = 0.00535 = **9.68** pour 100 P^2O^5.
10 — — d'ammonium = 18^{cc}.0 — (titre **b**) = 0.00555 = **9.99** —

ACÉTATE D'URANE.

10 centimètres cubes d'acétate de sodium = 18^{cc}.8 d'urane (titre **c**) = 0.00528 = **9.93** pour 100 P^2O^5.
10 — — d'ammonium = 18^{cc}.7 — (titre **d**) = 0.00533 = **9.97** —

3. Guano désagrégé.

(9.5 pour 100 d'azote); 20 grammes de substance formant 1 litre de dissolution.

Analyse pondérale. 50 centimètres cubes = 0.1480 $Mg^2P^2O^7$ = **9.47** pour 100 P^2O^5.

Analyse volumétrique.

NITRATE D'URANE.

10 centimètres cubes d'acétate de sodium = 17^{cc}.3 d'urane (titre **a**) = 0.00535 = **9.25** pour 100 P^2O^5.
10 — — d'ammonium = 17^{cc}.2 — (titre **b**) = 0.00555 = **9.55** —

ACÉTATE D'URANE.

10 centimètres cubes d'acétate de sodium = 18^{cc}.1 d'urane (titre **c**) = 0.00528 = **9.56** pour 100 P^2O^5.
10 — — d'ammonium = 17^{cc}.9 — (titre **d**) = 0.00533 = **9.54** —

4. Superphosphate d'ammonium.

(9.6 pour 100 d'azote); 20 grammes de substance formant 1 litre de dissolution.

Analyse pondérale. 50 centimètres cubes = 0.1434 $Mg^2P^2O^7$ = **9.19** pour 100 P^2O^5.

Analyse volumétrique.

NITRATE D'URANE.

10 centimètres cubes d'acétate de sodium = 16^{cc}.8 d'urane (titre **a**) = 0.00535 = **8.99** pour 100 P^2O^5.
10 — — d'ammonium = 16^{cc}.6 — (titre **b**) = 0.00555 = **9.21** —

ACÉTATE D'URANE.

10 centimètres cubes d'acétate de sodium = 17^{cc}.4 d'urane (titre **c**) = 0.00528 = **9.19** pour 100 P^2O^5.
10 — — d'ammonium = 17^{cc}.3 — (titre **d**) = 0.00533 = **9.22** —

Le tableau suivant permettra de reconnaître facilement les résultats acquis :

Quantité d'acide phosphorique soluble.

	D'APRÈS L'ANALYSE PONDÉRALE.	D'APRÈS L'ANALYSE VOLUMÉTRIQUE (titre relatif au phosphate de calcium). Nitrate d'urane. Avec addition de sels ammoniacaux.	Nitrate d'urane. Sans addition de sels ammoniacaux.	Acétate d'urane. Avec addition de sels ammoniacaux.	Acétate d'urane. Sans addition de sels ammoniacaux.
I.	9.02 pour 100.	9.10 pour 100.	8.83 pour 100.	9.06 pour 100.	9.03 pour 100.
II.	9.98 —	9.99 —	9.68 —	9.97 —	9.93 —
III.	9.47 —	9.55 —	9.25 —	9.54 —	9 56 —
IV.	9.19 —	9.21 —	8.99 —	9.22 —	9.19 —

Des nombres qui précèdent, on peut conclure que :

1. Les erreurs par défaut qui seraient dues à la présence de sels ammoniacaux dans le liquide à essayer, lorsqu'on opère par la méthode volumétrique, *et même avec le nitrate d'urane*, sont complétement compensées si l'on a soin de prendre le titre de la liqueur titrante dans des conditions analogues à celles des essais de superphosphates ammoniacaux, c'est-à-dire aussi en présence de sels ammoniacaux.

2. Lorsqu'on emploie *l'acétate d'urane*, l'influence des sels ammoniacaux est beaucoup moin-

dre que lorsqu'on se sert du nitrate, et l'acétate d'urane donne immédiatement des résultats très-approchés.

L'acétate d'urane est donc préférable au nitrate dans l'analyse volumétrique ; mais si l'on tient à conserver le nitrate, on n'obtiendra de résultats exacts qu'à la condition de prendre le titre de la solution d'urane à l'aide d'une liqueur contenant des sels ammoniacaux.

Quant à ce dernier point, il était utile de savoir si le titrage de superphosphates très-riches et exempts de sels ammoniacaux concordait avec l'analyse pondérale, dans le cas où la liqueur uranique avait été titrée en présence de sels ammoniacaux.

Superphosphate de guano Baker.

On prit 50 centimètres cubes dans un litre de liqueur contenant 20 grammes de matière.

Analyse pondérale, 0.2966 $Mg^2P^2O^7$ = **18.97** pour 100 P^2O^5.

Analyse volumétrique (Nitrate d'urane).

10 centimètres cubes d'acétate de sodium (titre **a**) 0.00535 × 35^{cc}.6 de solution d'urane = **19.05** pour 100 P^2O^5.

10 centimètres cubes d'acétate d'ammonium (titre **b**) 0.00555 × 34^{cc}.4 de solution d'urane = **19.09** pour 100 P^2O^5.

Analyse volumétrique (Acétate d'urane).

10 centimètres cubes d'acétate de sodium (titre **c**) 0.00528 × 36^{cc}.2 de solution d'urane = **19.09** P^2O^5.
10 — — d'ammonium (titre **d**) 0.00533 × 35^{cc}.6 — = **18.97** —

Superphosphate de cendre d'os.

20 grammes formant 1 litre de dissolution aqueuse. Ce superphosphate contenait du phosphate soluble de fer qui fut séparé et dosé avant le titrage. 200 centimètres cubes furent mélangés de 50 centimètres cubes acétate de sodium + acide acétique; le précipité filtré, calciné, pesé, etc. Pour chaque titrage, on se servit de 50 centimètres cubes de la liqueur titrée = 40 centimètres cubes de la solution primitive. Acide phosphorique combiné avec le fer = 0.08 pour 100.

Analyse pondérale. 50 centimètres cubes = 0.2530 $Mg^2P^2O^7$ = **16.18** P^2O^5.

Analyse volumétrique. 50 centimètres cubes = 40 centimètres cubes de la solution primitive.

NITRATE D'URANE.

+ acétate de sodium = 24^{cc}.1 d'urane (titre **a**) 0.00535 = 16.18 + 0.08 = **16.26** pour 100 P^2O^5.
+ — d'ammonium = 23^{cc}.3 — (titre **b**) 0.00555 = 16.16 + 0.08 = **16.24** —

ACÉTATE D'URANE.

+ acétate de sodium = 24^{cc}.5 d'urane (titre **c**) 0.00528 = 16.17 + 0.08 = **16.25** pour 100 P^2O^5.
+ — d'ammonium = 24^{cc}.1 — (titre **d**) 0.00533 = 16.06 + 0.08 = **16.14** —

Superphosphate de cendre d'os.

0.14 pour 100 d'acide phosphorique en combinaison avec du fer; dilution comme ci-dessus.

Analyse pondérale. 50 centimètres cubes = 0.1767 $Mg^2P^2O^7$ = **11.30** pour 100 P^2O^5.

Analyse volumétrique. 50 centimètres cubes = 40 de solution primitive.

NITRATE D'URANE.

+ acétate de sodium = 16^{cc}.4 d'urane (titre **a**) 0.00535 = 11.01 + 0.14 = **11.15** pour 100 P^2O^5.
+ — d'ammonium = 15^{cc}.9 — (titre **b**) 0.00555 = 11.03 + 0.14 = **11.17** —

ACÉTATE D'URANE.

+ acétate de sodium = 16^{cc}.9 d'urane (titre **c**) 0.00528 = 11.15 + 0.14 = **11.29** pour 100 P^2O^5.
+ — d'ammonium = 16^{cc}.4 — (titre **d**) 0.00533 = 11.06 + 0.14 = **11.20** —

Les titrages effectués avec addition de sels ammoniacaux donnent donc des résultats concordants avec ceux de l'analyse pondérale.

Mais lorsqu'on opère avec une liqueur titrée en présence de sels ammoniacaux et qu'il s'agit d'analyser des superphosphates exempts de sels ammoniacaux, il faut évidemment y ajouter des sels de ce genre, car, sans cette addition, les résultats seraient trop élevés.

Il serait peut-être bon dans ce cas d'employer toujours de l'acétate d'ammonium, au lieu d'acétate de sodium; on obtient du reste le même effet en ajoutant quelques centimètres

cubes d'une dissolution d'un sel ammoniacal quelconque. *Cependant on évite tous ces inconvénients par l'emploi de l'acétate d'urane.*

Une autre conclusion résulte des développements qui précèdent. Lorsqu'il s'agit de doser l'acide phosphorique de sels insolubles, on commence par rendre l'acide phosphorique soluble en faisant digérer la matière avec de l'acide chlorhydrique, de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique. Avant de procéder au titrage, il faut *neutraliser* la plus grande partie de l'acide libre, et *cette neutralisation de l'acide libre ne doit pas être effectuée par l'ammoniaque, lorsqu'on titre avec une dissolution de nitrate d'urane, titrée elle-même sans addition de sels ammoniacaux. On trouverait infailliblement des résultats trop faibles.*

Sur le dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'eau des superphosphates.

Il n'est aucune matière dont les dosages exécutés par divers chimistes présentent autant de différences que ceux de l'acide phosphorique soluble des superphosphates. Peut-être les diverses questions qui viennent d'être étudiées mettront-elles sur la voie de quelque procédé plus facile et plus certain que les procédés actuellement usités. Il serait tout aussi important et même davantage de posséder une méthode d'extraction qui permette de dissoudre, avant l'analyse, *tout* l'acide phosphorique soluble que contiennent les superphosphates. Un phosphate basique de calcium, traité par l'acide sulfurique (superphosphate), n'est pas invariable dans sa composition ; ce produit, conservé longtemps ou arrosé avec de l'eau, perd ou gagne de l'acide phosphorique soluble. Pour expliquer ces variations, on peut considérer que les matières brutes ne sont pas très-finement divisées ; par suite, certaines parties échappent à la désagrégation, et lorsque, par la suite, on agite avec de l'eau, l'attaque a lieu et la quantité d'acide phosphorique soluble augmente. Quelquefois aussi les phosphates bruts contiennent de l'oxyde de fer ; l'acide phosphorique solubilisé redevient insoluble en formant du phosphate basique de fer, et ce dernier cas se présente souvent dans la pratique.

Une bonne méthode d'extraction doit tenir compte de ces circonstances ; il faut que la dissolution aqueuse ne renferme *ni plus ni moins d'acide phosphorique soluble* qu'il n'y en a réellement dans le superphosphate au moment même où l'on prend l'échantillon.

Nous communiquerons plus loin une série d'essais qui prouvent que ces variations ne sont point rares, et que parfois elles influencent le dosage au delà des limites permises.

La méthode d'extraction la plus usuelle consiste à arroser le superphosphate (10 à 20 grammes) avec un certain volume d'eau, agiter fréquemment et filtrer au bout de quelque temps.

Nous avons fait des expériences pour déterminer si la durée du temps pendant lequel le superphosphate reste en contact avec l'eau exerce une influence sur la quantité d'acide phosphorique dissous. Voici les résultats de ces recherches.

La durée de la digestion n'eut aucune influence sur les phosphates suivants :

	Trois heures.		Vingt-quatre heures.	
Superphosphate de charbon d'os.	11.14	pour 100.	11.09	pour 100 P^2O^5 soluble.
— ammoniacal.....	14.20	—	14.23	—
Guano désagrégé................	9.77	—	9.77	—
Superphosphate de charbon d'os.	12.83	—	12.83	—
— d'Estramadure..	13.69	—	13.76	—
— de guano Baker.	15.36	—	15.40	—
— de charbon d'os.	13.80	—	13.85	—
Phospho-guano.................	15.46	—	15.50	—
Superphosphate de charbon d'os.	13.99	—	13.99	—
— de guano Baker.	18.47	—	18.52	—
Guano désagrégé................	9.29	—	9.29	—
Superphosphate de charbon d'os.	10.52	—	10.52	—

Par contre, l'influence de la durée de la digestion se fit sentir sur les superphosphates suivants, qui avaient tous été fabriqués avec du *guano Baker*.

a. *Augmentation de la quantité d'acide phosphorique soluble par digestion prolongée.*

		Trois heures.	Vingt quatre heures.
Superphosphate de guano Baker.	I.	18.31 pour 100.	19.20 pour 100 P^2O^5.
— —	II.	18.42 —	18.70 —
		Une heure.	Vingt-quatre heures.
Superphosphate de guano Baker.	III.	18.58 pour 100.	19.22 pour 100 P^2O^5.

b. *Diminution de la quantité d'acide phosphorique soluble par digestion prolongée.*

Superphosphate de guano Baker.	IV.	19.05 pour 100.	18.29 pour 100 P^2O^5.
— —	V.	18.74 —	18.52 —

Les exemples ci-dessus prouvent que, dans beaucoup de cas, la durée plus ou moins longue de la digestion n'exerce aucune influence sur la quantité d'acide phosphorique ; *mais ils prouvent, d'autre part, que souvent des différences considérables apparaissent, et qu'il faut établir une convention relative à l'emploi d'un procédé unique d'extraction, si l'on veut voir cesser les divergences provenant de ce chef, entre les analyses exécutées dans les divers laboratoires.*

Frésénius, Neubauer et Luck conseillent de préparer l'extrait de superphosphate en les lavant sur un filtre jusqu'à extraction complète de l'acide phosphorique, et en faisant usage, s'il est possible, de l'appareil aspirateur à eau de Bunsen ; ce procédé est, sans conteste, celui qui donne les résultats les plus exacts.

En février 1872, il y eut à Magdebourg une réunion de chimistes s'occupant surtout des travaux relatifs à l'acide phosphorique. Ce dernier point fut aussi examiné et l'on proposa l'adoption générale de la méthode de lavage pour la préparation de l'extrait. Cependant l'assemblée rejeta presque à l'unanimité ce procédé comme inexécutable, parce que, dans les laboratoires de chimie agricole et de chimie technique, les travaux s'accumulent à certaines époques déterminées (le printemps et l'automne) ; tout procédé plus long que les procédés actuels devenant alors impraticable, il faut tenir compte des conditions dans lesquelles on doit obtenir des résultats approximativement exacts.

Il faut avouer que le lavage sur le filtre exige plus de temps que la préparation de l'extrait par affusion d'un litre d'eau ; toutefois, on achève l'analyse avec une rapidité relativement assez grande, avec une quantité d'eau relativement assez petite.

a. 5 grammes de superphosphate de guano Baker furent broyés avec de l'eau dans un mortier et jetés sur un filtre (55 à 60 millimètres de rayon) ; 50 centimètres cubes d'eau furent nécessaires pour cette opération. On aspira au moyen de l'appareil de Bunsen et on lava à deux reprises avec 25 centimètres cubes d'eau chaque fois ; on étendit la liqueur filtrée jusqu'à 250 centimètres cubes ; on en précipita 50 par le molybdate d'ammonium, etc. On obtint finalement :

$$0^{gr}.2955\ Mg^2P^2O^7 = 0^{gr}.1890\ P^2O^5 = 18.90 \text{ pour } 100\ P^2O^5 \text{ soluble.}$$
$$0^{gr}.2965\ \text{—} = 0^{gr}.1896\ \text{—} = 18.96\ \text{—}$$

On lava encore le résidu sur le filtre avec 4×25 centimètres cubes d'eau, on dosa l'acide phosphorique, etc. On obtint :

$$0^{gr}.0175\ Mg^2P^2O^7 = 0^{gr}.0112\ P^2O^5 = 0.2 \text{ pour } 100\ P^2O^5.$$

La solution était encore faiblement colorée en jaune.

b. 50 grammes de superphosphate de guano Baker furent jetés sur le filtre, comme plus haut, avec 50 centimètres cubes d'eau, lavés trois fois avec 25 centimètres cubes chaque fois ; la liqueur filtrée fut étendue à 250 centimètres cubes ; on en prit 50, et l'on eut :

$$0^{gr}.2955\ Mg^2P^2O^7 = 0.1890\ P^2O^5 = 18.90 \text{ pour } 100\ P^2O^5.$$

4×25 centimètres cubes versés sur le filtre (la liqueur filtrée était encore colorée en jaune) donnèrent une dissolution de laquelle on eut :

$$0^{gr}.0080\ Mg^2P^2O^7 = 0.00512\ P^2O^5 = 0.1 \text{ pour } 100\ P^2O^5.$$

Le lavage sur le filtre est donc rapide, lorsqu'on a recours à la disposition de Bunsen, et 125 centimètres cubes d'eau suffisent pour épuiser 5 grammes de superphosphate, ainsi qu'il résulte de l'essai **b**, car le 0.1 pour 100 de P^2O^5, dissous dans l'essai **b**, n'est que faiblement

supérieur à la quantité prévue d'après la solubilité du phosphate basique de calcium dans l'eau.

Toutefois, il faut reconnaître que le lavage sur le filtre est plus long et plus incommode que la méthode généralement usitée jusqu'à ce jour ; ce lavage est surtout difficile dans les laboratoires dont l'agencement laisse à désirer. On sait que la méthode usuelle consiste à broyer le superphosphate avec de l'eau, à laisser en digestion dans un ballon d'un litre, et agiter de temps en temps ; ces opérations sont faciles à exécuter. Du reste, on pourra faire en un jour deux ou trois dosages d'acide phosphorique, même par la méthode de lavage, dans un laboratoire très-défectueux ; mais souvent, dans ces laboratoires, on a 10 à 20 dosages d'acide phosphorique à faire en un jour, et l'on ne peut y parvenir parce que l'on n'a pas un nombre suffisant d'appareils à filtrer.

Quoi qu'il en soit, il est utile, lorsqu'on a recours à la méthode de digestion, de laisser digérer le superphosphate aussi peu de temps que possible, pour éviter les influences que l'on a signalées dans les expériences de contrôle ci-dessus, et l'on peut se demander quelle est la durée de digestion nécessaire pour dissoudre l'acide phosphorique soluble des superphosphates.

Les expériences suivantes éclaircissent ce point :

20 grammes de superphosphate furent broyés dans un mortier avec de l'eau ; on évita de broyer les parties non désagrégées pour ne pas les rendre accessibles à l'excès d'acide ; on versa dans un ballon d'un litre, on remplit d'eau jusqu'au trait, et, après avoir laissé reposer plus ou moins longtemps, en agitant tous les quarts d'heure, on filtra.

a. *Superphosphate de guano Baker.* (Teneur en acide phosphorique.)

Filtré immédiatement	19.02 pour 100.	lavé sur le filtre :
— au bout de dix minutes	18.95 —	**a.** 19.1 pour 100.
— — d'une demi-heure	19.02 —	**b.** 19.0 —
— — d'une heure	18.87 —	
— — de trois heures	19.05 —	
— — de vingt-quatre heures	18.29 —	

b. *Superphosphate de charbon d'os.*

Filtré immédiatement	11.03 pour 100.
— au bout de trois heures	11.14 —
— — de vingt-quatre heures	11.09 —

c. *Superphosphate de charbon d'os.*

Filtré immédiatement	10.52 pour 100.
— au bout de trois heures	10.52 —
— — de vingt-quatre heures	10.52 —

L'extraction de l'acide phosphorique soluble dans l'eau est donc très-rapide. Or, on connaît les propriétés des phosphates en présence de l'eau ; on sait que la teneur en acide phosphorique soluble peut varier dans ces conditions ; il faut donc *éviter une digestion prolongée* avec l'eau, c'est-à-dire une faute que l'on commet souvent dans la pratique ; mais si, pour des motifs spéciaux, on veut conserver cette méthode, il faut réduire au minimum la durée de la digestion.

Il est vrai que, dans la plupart des cas, on obtient le même résultat, quelle que soit la durée de la digestion, mais on voit aussi parfois des variations se produire sous l'influence d'une digestion prolongée.

Du reste, le procédé de digestion est absolument inapplicable aux superphosphates qui contiennent des quantités notables de sesquioxyde de fer ou d'alumine, tels que ceux préparés avec les phosphorites de la Lahn ; de nombreuses expériences ont constaté ce fait. Il est alors absolument nécessaire de recourir à la méthode de lavage.

Pour conclure, nous procéderons comme nous l'avons fait pour l'analyse pondérale, c'est-à-dire que nous *décrirons brièvement la marche systématique de l'analyse volumétrique d'un superphosphate.*

1. 20 grammes de superphosphate sont arrosés d'eau dans un mortier ; on divise les grumeaux *sans les presser fortement*, on verse dans un flacon d'un litre que l'on remplit d'eau jus-

qu'au trait et que l'on ferme avec un bouchon, on agite vivement pendant quelques minutes et l'on filtre immédiatement.

(On n'évite pas les variations de la quantité d'acide phosphorique soluble du superphosphate en le laissant reposer longtemps avec de l'eau.)

Il faut remarquer expressément ici que la méthode d'extraction précédente n'est pas applicable aux *superphosphates préparés avec les phosphorites de la Lahn*; il faut ici recourir au lavage sur le filtre (Voir Frésénius, Neubauer et Luck).

2. On essaie la liqueur filtrée en y ajoutant de l'acétate de sodium pour examiner s'il ne se produit pas de précipité de phosphate de fer.

S'il y a précipité, on mélange 200 centimètres cubes de la liqueur séparée du superphosphate par filtration avec 50 centimètres cubes d'une dissolution contenant par litre 100 grammes d'acétate de sodium cristallisé et 100 grammes d'acide acétique concentré, équivalant à 30-40 grammes d'acide acétique glacial. On filtre pour séparer le précipité, on le lave sur le filtre trois à quatre fois avec de l'eau bouillante (pas davantage, car on dissoudrait une quantité sensible), on le calcine au creuset de platine et l'on compte comme acide phosphorique les 0.47 du poids final. On titre la liqueur séparée du précipité de phosphate de fer (50 centimètres cubes = 40 centimètres cubes de solution primitive).

S'il ne se produit pas de précipité de phosphate de fer, on titre directement 50 centimètres cubes avec la solution d'urane, après addition de 10 centimètres cubes du mélange d'acétate de sodium et d'acide acétique.

L'acétate de sodium et notamment l'acide acétique libre ne sont pas sans influence sur l'apparition de la réaction finale de l'urane sur le ferrocyanure de potassium. Il est donc nécessaire, lorsqu'on titre la solution d'urane par le phosphate de calcium, d'ajouter le mélange précédent en quantité exactement égale à celle des superphosphates; mais on pourrait objecter qu'en observant la règle précédente, les 10 centimètres cubes d'acétate de sodium + acide acétique sont ajoutés à 40 centimètres cubes de la dissolution du superphosphate ferrugineux, tandis que les 10 centimètres cubes d'acétate de sodium + acide acétique sont mélangés avec 50 centimètres cubes de dissolution phosphorique. Si l'on tient compte de cette circonstance, il faut employer dans ce dernier cas (et naturellement aussi dans la prise du titre) pour 50 centimètres cubes de dissolution phosphorique, $12^{cc}.5$ d'acétate de sodium + acide acétique; et il est commode de se faire, pour cet usage, une pipette de $12^{cc}.5$. Cependant, nous nous sommes assurés à plusieurs reprises qu'une différence de 2 centimètres cubes $^1/_2$ n'exerce pas d'influence appréciable sur la réaction.

3. *Titrage de la solution d'urane.* — 500 grammes de nitrate ou d'acétate d'urane cristallisé, étendus d'eau de manière à former 14 litres, donnent une solution dont 1 centimètre cube précipite à peu près 5 milligrammes d'acide phosphorique. Cependant, il est prudent de prendre un excès de 25 à 30 grammes du sel uranique, parce qu'il reste presque toujours un dépôt de sels basiques insolubles.

Comme le nitrate contient toujours de l'acide nitrique libre, on ajoute, pour le neutraliser, 50 grammes d'acétate de sodium pour 500 grammes de sel uranique. A l'acétate on ajoute, pour 500 grammes, 50 à 100 grammes d'acide acétique concentré, car l'acide acétique libre rend plus stable la dissolution de ce sel. Il est nécessaire de laisser reposer quelques jours la dissolution d'urane avant de la titrer, car le dépôt du sel basique ne se fait pas immédiatement.

On titre, non pas avec le phosphate de sodium, mais avec le phosphate acide de calcium, en reproduisant, autant que possible, les circonstances de la dissolution des superphosphates.

Pour préparer le liquide avec lequel on titrera le sel uranique, on fait digérer $5^{gr}.5$ de phosphate tribasique de calcium sec avec de l'acide sulfurique étendu contenant $2^{gr}.85$ à $2^{gr}.90$ de SO^3. Nous employons dans ce but l'acide sulfurique étendu servant au dosage de l'azote par la méthode de Varrentrapp et Will, et dont la teneur en acide sulfurique est calculée d'après le titre azotique. Après la digestion, on reprend la masse par l'eau et on étend jusqu'à 1 litre, on filtre pour séparer le sulfate de calcium et la petite quantité de phosphate basique de calcium qui n'a pas été désagrégée.

Il est plus commode et tout aussi exact de dissoudre le phosphate basique de calcium pur dans un très-léger excès d'acide nitrique et de déterminer la quantité d'acide phosphorique contenue dans ce liquide, par évaporation avec addition d'ammoniaque et calcination ultérieure.

Il ne faut pas oublier que le phosphate tribasique de calcium, qui paraît sec, contient encore 10 à 15 pour 100 d'humidité; on tiendra compte de cette circonstance dans la préparation du liquide de titrage.

50 centimètres cubes de ce liquide renferment à peu près $0^{gr}.125$ d'acide phosphorique et sont précipités par 25 centimètres cubes de la dissolution d'urane préparée comme il a été dit.

Pour le titrage lui-même, on prend 50 centimètres cubes de la dissolution (c'est-à-dire autant d'acide phosphorique qu'il y en a dans la dissolution d'un superphosphate à 12 $^1/_2$ pour 100, dont 20 grammes forment 1 litre de dissolution); on ajoute 10 centimètres cubes d'acétate de sodium et l'on verse la liqueur uranique dans le liquide froid jusqu'à ce que la réaction commence à apparaître; on fait alors bouillir, et, avec une goutte du liquide, on essaie sur une plaque de porcelaine la réaction du ferrocyanure de potassium.

4. Pour que la réaction finale soit très-nette, il faut se servir de ferrocyanure de potassium pulvérisé. Une dissolution tout récemment préparée donne aussi une réaction nette et régulière, mais *une ancienne solution* ne la donne pas. Quoi qu'il en soit, il est nécessaire, lorsqu'on veut se servir du ferrocyanure de potassium, de préparer très-souvent une nouvelle dissolution.

5. On dose la solution de superphosphate, dans 50 centimètres cubes, de la manière que l'on a décrite dans le titrage. Avec des superphosphates très-riches (Baker), la réaction finale perd un peu de sa netteté, lorsqu'on observe les prescriptions précédentes, parce que les dissolutions sont trop concentrées et que le phosphate d'urane qui se précipite en grande quantité masque un peu la réaction. Pour éviter cet inconvénient, on prend 25 centimètres cubes au lieu de 50, et l'on titre en ajoutant 25 centimètres cubes d'eau, ou bien encore on ajoute, aux 50 centimètres cubes, 25 centimètres cubes d'eau.

Halle, juillet 1873.

SUR LES

PERTES D'ACIDE AZOTIQUE DANS LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

Par M. W. Hasenbach.

Traduit de l'allemand par M. Aug. Guerout.

Le travail suivant, entrepris dans un but d'utilité particulière, avait pour objet d'étudier les causes des pertes d'acide azotique dans la fabrication de l'acide sulfurique. Dans le cours de ces recherches, nous sommes arrivé à des résultats qui nous ont semblé pouvoir présenter un intérêt général ; c'est pourquoi nous les publions aujourd'hui.

Les pertes d'acide azotique, dans le procédé des chambres de plomb, sont dues à trois causes différentes.

Une certaine quantité de cet acide est retenue par l'acide des chambres.

Une autre portion se répand dans l'atmosphère par suite d'une condensation imparfaite dans la colonne à coke ou d'un défaut dans la marche de l'opération.

Enfin, il est possible et même vraisemblable qu'une certaine quantité se trouve réduite en protoxyde d'azote ou en azote.

Nous ne nous sommes occupé que de la portion absorbée par l'acide des chambres.

Il s'agissait d'abord de trouver une méthode exacte et simple pour doser l'acide nitrique dans l'acide sulfurique.

Nous avons pensé que nous pourrions utiliser avec avantage l'action du sulfate d'ammoniaque sur l'acide sulfurique nitré, s'il nous était possible de déterminer avec exactitude la nature de la combinaison nitrée contenue dans l'acide sulfurique.

Voici comment nous avons procédé :

Nous nous sommes servi d'un acide provenant de la colonne à coke et qui, essayé par la méthode de Gerstenhofer, contenait une proportion d'acide azotique correspondant à 4.8 pour 100 de nitrate de soude. Cet acide avait une densité de 1.7. Au moyen d'une pipette,

nous l'avons fait couler au-dessous d'une lessive caustique de potasse d'une densité de 1.17, de telle sorte que l'acide formât une couche au fond du matras ; en faisant arriver très-lentement l'acide dans la solution alcaline, il ne se dégage, pendant l'opération, aucune trace de bioxyde d'azote.

On obtient ainsi une liqueur qui contient les composés nitrés de l'acide à l'état de nitrite de potasse, et il est très-facile, dans cette liqueur, de doser l'azote à l'état d'ammoniaque par le procédé Siewert (réduction par la poudre de zinc et la limaille de fer).

Dans 10 centimètres cubes d'acide nitré, nous avons trouvé :

I. 0gr.10619 d'azote.
II. 0gr.10620 —

soit deux résultats presque identiques.

Cette teneur en azote correspond, pour un acide d'une densité de 1.7, à 3.78 pour 100 de nitrate de soude. Le titrage par le chromate de potasse avait donné 4.8 pour 100. La table de Gerstenhofer n'est donc pas exacte.

Après avoir ainsi bien établi la proportion d'azote contenu dans notre acide, nous avons cherché comment il se comportait vis-à-vis du sulfate d'ammoniaque.

10 centimètres cubes de cet acide furent additionnés d'acide sulfurique exempt de produits nitrés et d'une densité de 1.66 jusqu'au volume de 150 centimètres cubes, et on ajouta au mélange 6 grammes de sulfate d'ammoniaque pur. Le matras fut fermé hermétiquement; on en chassa l'air par l'acide carbonique et l'on chauffa en continuant à faire passer le courant de gaz carbonique. L'azote qui se dégagea fut recueilli dans un eudiomètre sur une lessive de potasse caustique.

On obtint 0gr.248528 d'azote.

Les résultats immédiats de l'expérience étaient, en effet :

Volume du gaz	220 centimètres cubes.
Température	14° centigrades.
Hauteur du baromètre......	732 millimètres.

Deux expériences successives ont donné sensiblement le même résultat.

Dans la colonne à coke, les produits nitrés ne peuvent exister qu'à l'état d'acide hypoazotique ou d'acide azoteux ou d'un mélange de ces deux composés.

Dans le premier cas, la réaction devrait être la suivante :

$$3\,AzO^2 + 4\,AzH^3 = 6\,H^2O + 7\,Az$$

Dans le second cas, on aurait :

$$Az^2O^3 + 2\,AzH^3 = 3\,H^2O + 4\,Az$$

L'azote réellement contenu dans l'acide sulfurique nitré devrait correspondre, dans le premier cas, aux $\frac{3}{7}$ de l'azote dégagé par l'action du sulfate d'ammoniaque; dans le second cas, à la moitié de cette quantité.

D'après un dosage direct (transformation en ammoniaque), l'acide nitré contenait 0gr.10619 d'azote; l'action du sulfate d'ammoniaque en dégageait 0gr.248528, dont les $\frac{3}{7}$ = 0gr.106512.

Un autre acide nitré essayé de même donna les résultats suivants :

Azote dosé directement	0gr.0950
— dégagé par le sulfate d'ammoniaque	0gr.21628

dont les $\frac{3}{7}$ = 0gr.09272.

Ces résultats démontrent que le composé nitré contenu dans l'acide de la colonne à coke (composé qui est une solution des cristaux des chambres) contient de l'acide hypoazotique et non de l'acide azoteux, comme on l'admet généralement.

On ne pouvait, sans autres recherches, se servir du sulfate d'ammoniaque pour doser l'azote dans l'acide des chambres. On comprend, en effet, que l'acide des chambres, moins dense que celui dont nous venons de parler (sa densité est 1.54), contienne le composé nitré sous une autre forme et peut-être comme simple mélange et non à l'état de combinaison définie,

d'autant plus qu'en raison du procédé, encore en usage, de décomposition des acides de la colonne par la vapeur et l'eau, on introduit dans les chambres de l'acide qui ne contient plus les produits nitrés à l'état d'acide hypoazotique, comme le montre la couleur bleue que prennent souvent après leur décomposition les acides des colonnes à coke.

Il fallait donc d'abord déterminer la nature des composés nitrés que contient l'acide des chambres.

Le dosage direct de l'azote dans cet acide ne peut être fait par la méthode Siewert, parce que l'on est obligé d'opérer sur de trop grandes quantités de liquide ; d'un autre côté, nous n'avons pas réussi à isoler le composé nitré en le convertissant en acide azotique par le chromate de potasse et soumettant ensuite à la distillation une grande quantité d'acide des chambres.

D'après Weber, l'acide sulfureux réduit à l'état de protoxyde d'azote le composé azoté contenu dans l'acide sulfurique et l'on peut, de la quantité d'azote obtenu, déduire la quantité d'azote contenue dans l'acide.

Pour essayer cette méthode, nous avons pris 10 centimètres cubes d'acide des colonnes à coke, contenant 0gr.10619 d'azote, et nous y avons ajouté de l'acide sulfurique pur, d'une densité de 1.66, jusqu'au volume de 100 centimètres cubes. L'air contenu dans le matras fut chassé par l'acide carbonique et on y fit passer ensuite un courant d'acide sulfureux ; le gaz dégagé passait sur une couche de tournure de cuivre chauffé au rouge et était recueilli ensuite sur de la potasse caustique.

On obtint 0gr.10964 d'azote.

Les données de l'expérience étaient en effet :

Gaz recueilli..............	98 centimètres cubes.
Température	14° centigrades.
Pression barométrique......	725 millimètres.

La méthode de Weber peut donc être employée.

Il est, d'ailleurs, à remarquer que l'acide sulfurique se trouve complétement privé de composés nitreux par l'action de l'acide sulfureux. *Les produits nitrés se trouvent réduits non-seulement en bioxyde, mais quelquefois même en protoxyde d'azote.*

Cette réaction, qui dans ces derniers temps est devenue si importante pour la fabrication de l'acide sulfurique, a, cependant, encore besoin d'être étudiée. Quelques recherches préliminaires nous ont démontré que le protoxyde se produit en même temps que le bioxyde, mais nous n'avons pu déterminer quelles sont les conditions qui favorisent la production de l'un ou l'autre de ces gaz.

Pour doser l'azote dans l'acide des chambres, nous avons pris 400 centimètres cubes de cet acide et nous l'avons traité par l'acide sulfureux, comme il vient d'être dit.

Nous avons trouvé :

Gaz recueilli..............	41 centimètres cubes.
Température..............	18° centigrades.
Pression barométrique......	716 millimètres.

Ce volume correspond à 0gr.0444 d'azote.

La décomposition de l'acide nitré par l'acide sulfureux peut se faire à la température ordinaire, mais la chaleur accélère la réaction.

Décomposés par le sulfate d'ammoniaque, 400 centimètres cubes du même acide dégagèrent :

Gaz recueilli..............	82 centimètres cubes.
Température..............	9° centigrades.
Pression barométrique......	727 millimètres.

Ce volume correspond à 0gr.09409 d'azote, dont les $\frac{3}{7}$ = 0gr.0403.

La décomposition par l'acide sulfureux avait donné 0gr.0445.

Il suit de là que l'azote est aussi contenu dans l'acide des chambres sous forme d'acide hypoazotique.

Trois échantillons d'acide, essayés de la même manière, nous ont donné le même résultat. Nous nous proposons de multiplier ces dosages pour déterminer s'il en est toujours ainsi dans le procédé des chambres de plomb.

Lorsqu'on veut doser l'azote dans l'acide des chambres de plomb au moyen du sulfate d'ammoniaque, il faut étendre ce liquide avec un égal volume d'acide sulfurique pur d'une densité de 1.85, autrement la décomposition se ferait immédiatement à la température ordinaire pendant que l'on chasse l'air du ballon.

0gr.0445 d'azote, pour 400 centimètres cubes d'acide des chambres, correspondent environ à 630 grammes de nitrate de soude par mètre cube d'acide.

En prenant ce nombre comme teneur moyenne (il en était ainsi pour nos expériences), il représente, pour une production de 60,000 quintaux d'acide sulfurique à 66 degrés, environ 38 quintaux de nitrate de soude, c'est-à-dire 6 pour 100 du salpêtre employé à la fabrication de cette quantité d'acide sulfurique.

Nous nous proposons de poursuivre cette étude et d'examiner principalement l'action de l'acide sulfureux sur l'acide sulfurique nitré.

RECHERCHES SUR LA DÉCOMPOSITION DE QUELQUES SELS PAR L'EAU.

Par M. A. Ditte.

I. *Sulfate de mercure*, HgO, SO^3. — Au contact de l'eau et à la température ordinaire, le sulfate de bioxyde de mercure se colore immédiatement; du sous-sulfate $3HgO, SO^3$ se précipite, et l'eau devient fortement acide. La réaction continue ainsi, quand on ajoute du sel neutre, jusqu'à ce que la proportion d'acide sulfurique mis en liberté atteigne une certaine valeur limite; à partir de ce moment, la liqueur ne décompose plus, mais dissout simplement le sulfate jusqu'à ce qu'elle en soit saturée.

Il est possible de préparer par tâtonnements une solution sulfurique telle que, suivant qu'on augmente ou qu'on diminue la proportion d'acide, elle dissout ou décompose le sulfate neutre de mercure; on trouve qu'elle contient par litre, et à la température de 12 degrés, 67 grammes environ d'acide sulfurique anhydre.

Le sous-sulfate de mercure, insoluble dans l'eau pure, se dissout avec facilité dans les acides étendus (chlorhydrique, nitrique, acétique, etc.). Il est donc naturel de supposer que si, comme dans l'expérience ci-dessus, il se trouve en présence d'eau chargée d'acide sulfurique, il s'y dissoudra également. La liqueur obtenue en versant de l'eau sur du sulfate neutre peut donc contenir avec l'acide libre du sel neutre et du sous-sulfate, tous deux dissous; c'est ce que nous allons examiner de plus près.

Mélangeons une solution sulfurique de titre connu avec un excès de sous-sulfate pur; tant que la liqueur contiendra par litre moins de 67 grammes d'acide, comme elle ne peut se trouver en présence du sel neutre sans le décomposer, elle dissoudra simplement le sous-sulfate et devra gagner une quantité d'acide qui, avec le poids d'oxyde de mercure introduit dans la dissolution, satisfasse à la formule $3HgO, SO^3$ du sous-sel. C'est ce que l'expérience vérifie rigoureusement.

En prenant les abscisses correspondant aux poids d'acide initial, et des ordonnées représentant les poids d'oxyde de mercure dissous à l'état de sous-sulfate, nous obtiendrons une courbe qui figurera pour nous la solubilité de ce sel à 12 degrés, quand on fait varier la concentration de la liqueur employée. Cette courbe est sensiblement la ligne droite $y = 0.508\,x - 1.776$. Une liqueur renfermant par litre 67 grammes d'acide sulfurique en dissout 37.4 de sous-sulfate (33.2 d'oxyde + 4.2 d'acide).

Dès que la proportion d'acide sulfurique dépasse 67 grammes par litre, le phénomène change, la quantité d'oxyde de mercure augmente brusquement; elle dépasse de beaucoup la valeur représentée par l'ordonnée qui correspond sur la courbe à la quantité initiale d'acide sulfurique employé. Nous savons d'autre part que la liqueur ne se comporte plus de

la même manière avec le sel neutre : elle est devenue capable de le dissoudre sans le décomposer.

Admettons pour un instant que, dans ces circonstances, la liqueur mise en présence d'un excès de sous-sulfate puisse recomposer du sel neutre qui se dissoudra à son tour. Dès qu'on dépassera le degré de concentration limite, à partir duquel le sulfate neutre peut exister dans la liqueur, la quantité d'oxyde de mercure correspondant à un poids donné d'acide initial augmentera tout d'un coup, et l'on devra observer une discontinuité dans la courbe de solubilité; car jusque-là, pour un accroissement de 10 grammes par exemple, dans le poids d'acide initial, nous avions une augmentation d'environ 5 grammes dans celui d'oxyde, tandis que, si ces 10 grammes sont employés à former du sel neutre, ils introduiront dans la liqueur autant d'oxyde que, dans le sous-sulfate, il en correspond à 5 grammes d'acide, c'est-à-dire 40^{gr}.5. En variant les expériences, nous avons constamment trouvé que la composition de la liqueur peut être représentée de cette manière, et l'on peut conclure que la liqueur renfermant plus de 67 grammes d'acide, mise en présence d'un excès de sous-sulfate, reproduit du sel neutre qu'on retrouve en dissolution. Si, pour l'une quelconque des expériences, on divise le poids d'oxyde de mercure trouvé en deux parties, l'une fixe égale à 33^{gr}.2 et l'autre variable, si l'on retranche de l'acide sulfurique total, d'abord 4^{gr}.2 (qui, avec 33^{gr}.2 d'oxyde, forme du sous-sulfate), puis une quantité telle que, combinée au restant de l'oxyde, elle fasse du sel neutre, l'acide restant sera considéré comme libre, et l'on devra retrouver constamment le nombre 67. L'expérience fournit des résultats compris entre 66.4 et 68.5.

En versant de l'eau pure ou de l'eau acidulée sur un excès de sel neutre, une partie du sel se décompose, une autre se dissout, et à la fin de l'expérience il reste du sous-sulfate en excès, c'est-à dire qu'on se retrouve, par une voie différente, dans les mêmes conditions que tout à l'heure. Par un calcul semblable, on est conduit aux mêmes conséquences : les nombres trouvés restent compris entre 66.0 et 68.6.

Prenons une solution sulfurique avec du sous-sulfate et du sel neutre, et faisons-y varier, ensemble ou séparément, les quantités d'eau, d'acide, de sous-sulfate et de sel neutre, en terminant toujours par une liqueur saturée de sous-sulfate et ne décomposant plus le sel neutre; nous serons conduits aux mêmes résultats; les nombres trouvés oscillent entre 66.2 et 68.5.

Ainsi donc, à la température de 12 degrés, à laquelle les expériences ont été faites, l'eau, qui contient par litre moins de 67 grammes d'acide sulfurique libre, décompose le sel HgO, SO^3, s'empare de l'acide mis en liberté, et se sature de sous-sulfate. Dès qu'elle arrive à contenir plus de 67 grammes d'acide, elle perd toute action chimique sur le sel neutre et le dissout sans le décomposer; elle le reproduit même, si la présence d'un excès de sous sulfate lui en fournit les éléments, de telle sorte que, quel que soit le point de départ, on finit toujours par arriver à une liqueur contenant cette quantité : 67 grammes d'acide, pourvu que la température reste la même; car nous verrons tout à l'heure que la proportion limite d'acide libre capable de maintenir l'équilibre entre les divers éléments qui se trouvent en présence, absolument fixe pour une température donnée, varie avec cette température (1).

Le caractère du phénomène ne paraît pas dépendre des proportions de sulfate neutre et de sous-sulfate contenus dans la liqueur; si ces éléments jouent un rôle quelconque, leur action est de l'ordre des erreurs d'expérience, et la sensibilité de la méthode ne va pas jusqu'à l'apprécier.

Lorsqu'à une dissolution transparente de sulfate neutre saturé de sous-sel on ajoute des quantités d'eau de plus en plus grandes, du sous-sulfate se précipite avec d'autant plus de lenteur que la liqueur est moins concentrée. La liqueur revient d'abord au degré de concentration limite (2); mais le sulfate neutre finit par disparaître, et l'on ne trouve plus de

(1) Voir, pour des phénomènes analogues de limite et d'équilibre, les Mémoires de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, en particulier, *Recherches sur les affinités; formation et décomposition des éthers* (*Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. LXV, p. 385; t. LXVI, p. 5; t. LXVII, p. 225).

(2) Il faut ici se mettre en garde contre un phénomène de sursaturation semblable à celui du sulfate de chaux étudié par M. Marignac (*Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. I, p. 275).

mercure qu'à l'état de sous-sulfate, dans la proportion indiquée par la courbe de solubilité.

La liqueur qui, à 12 degrés. cesse de décomposer le sel neutre, l'attaque et le jaunit dès qu'on élève la température La quantité minimum d'acide libre qu'une liqueur doit contenir pour ne pas le décomposer augmente donc quand la température s'élève. On s'explique alors facilement pourquoi une solution limpide de sel neutre dans de l'eau contenant par litre 67 grammes d'acide libre se trouble quand on la chauffe, le sel double dissous se dédoublant en partie ou en totalité, afin de fournir à la liqueur l'acide sulfurique libre qui lui manque pour atteindre le minimum de concentration qui correspond à la température considérée.

Enfin la présence d'un acide étranger dans la liqueur ne change rien au phénomène. Prenons, par exemple, une dissolution quelconque d'acide chlorhydrique, divisons-la en deux parties et saturons l'une de sous-sulfate : elle décompose immédiatement le sulfate neutre qu'on y projette, et l'action cesse seulement quand la liqueur contient, outre l'acide chlorhydrique, 67 grammes par litre d'acide sulfurique. L'autre portion de la liqueur paraît d'abord dissoudre simplement le sel neutre; mais, si l'on augmente peu à peu la quantité de ce dernier, il jaunit bientôt, et dès lors tout se passe comme précédemment; mais, cette fois, la liqueur chlorhydrique a commencé par dissoudre jusqu'à s'en saturer le sous-sulfate formé tout d'abord, ce qui fait qu'aux premiers instants de l'expérience le précipité orangé a pu demeurer inaperçu.

Avec l'acide nitrique, on arrive exactement aux mêmes résultats et à la même valeur, 67 grammes, pour la quantité limite d'acide sulfurique.

En définitive, c'est donc bien la quantité d'acide sulfurique libre qui règle la marche du phénomène. Si, à 12 degrés, la liqueur employée renferme par litre moins de 67 grammes de cet acide, qu'elle en contienne un autre ou non, elle décompose toujours le sulfate neutre jusqu'a ce que, s'enrichissant peu à peu en acide sulfurique libre, elle atteigne cette valeur limite de concentration. La décomposition s'arrête alors pour recommencer immédiatement si, par une cause quelconque, la quantité d'acide sulfurique diminue pour donner lieu au phénomène inverse, la régénération du sel neutre (à l'aide de ses éléments, sous-sulfate et acide sulfurique), dès que cette quantité d'acide vient à augmenter dans la liqueur.

II. *Nitrate de bismuth*, $BiO^3, 3AzO^5, 3HO$. — A la température ordinaire, les cristaux de nitrate de bismuth sont immédiatement décomposés par l'eau, qui devient fortement acide ; en même temps apparaît un précipité blanc, toujours cristallisé, aussi bien au moment de sa formation qu'après plusieurs jours de contact avec la liqueur, pourvu que, comme on le verra plus loin, la précipitation ne soit pas due à une addition d'eau très-considérable. Les cristaux sont des tables hexagonales régulières, incolores et transparentes, qui répondent à la formule BiO^3, AzO^5, avec 1, 2, 3 ou 4 équivalents d'eau, selon la température à laquelle on les a desséchés.

Quand on ajoute progressivement de l'azotate de bismuth, la quantité d'acide nitrique libre augmente, et, finalement, on obtient une liqueur qui dissout l'azotate sans le décomposer. En mélangeant directement de l'eau et de l'acide nitrique, on peut aussi obtenir une liqueur n'ayant aucune action chimique sur le nitrate neutre tant qu'on augmente la quantité d'acide qu'elle renferme, mais donnant le précipité blanc cristallisé de sous-nitrate dès qu'on lui ajoute de l'eau. Cette liqueur renferme par litre 83 grammes environ d'acide azotique anhydre.

Le sous-nitrate se dissout facilement dans l'eau chargée des acides nitrique, chlorhydrique, acétique, etc. En étudiant cette solubilité dans des liqueurs plus ou moins chargées d'acide nitrique à la température de 12 degrés, on constate que, si la liqueur renfermant par litre moins de 83 grammes d'acide sulfurique libre est mise au contact d'un exces de sous-nitrate, le poids d'oxyde de bismuth dissous et le poids d'acide azotique introduit en même temps satisfont à la formule BiO^3, AzO^5. On peut, comme pour le sulfate de mercure, construire une courbe figurative de la solubilité. Cette courbe, qui n'est plus une ligne droite, est parfaitement régulière tant qu'on ne dépasse pas l'abscisse correspondant à 83 grammes d'acide initial. Au dela, les nombres trouvés exigeraient que le sens de la courbure changeât brusquement, les quantités d'oxyde de bismuth n'augmentant plus avec la même rapidité ; mais en même temps les propriétés de la liqueur changent : elle est devenue capable de dissoudre le nitrate neutre sans le décomposer.

Semblablement à ce que nous avons fait pour le sulfate de mercure, nous chercherons à représenter la composition de la liqueur, en admettant que, dès que le poids d'acide libre dépasse 83 grammes, toute quantité d'acide nitrique qu'on ajoute à la liqueur se combine à du sous-azotate pour reproduire du sel neutre qui se dissout à son tour, et il est aisé de voir que, s'il en est ainsi, la liqueur s'enrichira moins vite en oxyde que s'il y avait dissolution simple du sous-sel ; car, pour une augmentation de 5 grammes d'acide, par exemple, la courbe de solubilité au voisinage de l'abscisse 83 indique un gain d'environ 12 grammes d'oxyde, tandis que la recomposition du sel neutre n'introduit, pour 5 grammes d'acide, que 10 grammes d'oxyde de bismuth.

Si maintenant on varie les expériences, et si dans une liqueur obtenue en présence d'un excès de sous-nitrate on dose l'acide nitrique et l'oxyde de bismuth, on pourra diviser le poids de l'oxyde de bismuth en deux parties, l'une fixe, 114 grammes (quantité dissoute à l'état de sous-sel par 1 litre d'eau contenant 83 grammes d'acide nitrique), l'autre variable ; et si du poids total d'acide nitrique on retranche 26^{gr}.1 (qui se combinent à 114 grammes d'oxyde pour former du sous-sel), augmentés du poids d'acide qui, en se combinant au reste de l'oxyde, formerait du nitrate neutre, le reste devra être précisément la quantité constante 83 grammes d'acide libre. Les nombres trouvés sont compris entre 82.0 et 83.5.

L'eau pure ou faiblement chargée d'acide nitrique décompose donc à 10 degrés le nitrate neutre de bismuth en acide nitrique et sous-nitrate cristallisé qui se dissout jusqu'à ce que la liqueur en soit saturée. La décomposition cesse dès que la proportion d'acide libre atteint 83 grammes par litre, et dès lors le nitrate neutre se dissout simplement. Si alors on ajoute soit de l'eau, soit de l'acide nitrique, la composition de la liqueur se modifie jusqu'à ce qu'elle revienne à cette quantité limite d'acide libre, cédant de l'acide au sous-nitrate et reconstituant du sel neutre si elle en contenait d'abord davantage, et décomposant le nitrate neutre dissous dès qu'elle en renferme moins. Des additions d'eau successives dans une solution acide de nitrate neutre déterminent la précipitation du sous-nitrate, et la liqueur revient toujours à son degré de concentration limite jusqu'à ce que tout le sel neutre ait disparu ; on ne retrouve plus alors que du sous nitrate dissous dans la proportion qu'indique sa courbe de solubilité.

Enfin, quand on chauffe une solution limpide de nitrate neutre, on voit encore un précipité cristallisé de sous-nitrate qui disparaît par le refroidissement. C'est que la quantité limite d'acide libre qu'une solution doit renfermer pour ne pas décomposer le sel neutre augmente quand la température s'élève. Dès qu'on chauffe, le sel neutre dissous se dédouble, abandonnant à la liqueur l'acide libre qui lui manque pour atteindre le degré limite de concentration correspondant à la température considérée ; le refroidissement ramenant les conditions primitives, cet acide nitrique, désormais en excès, s'unit au sous-nitrate qui résultait de l'élévation de température, et le précipité, se dissolvant peu à peu, disparaît de la liqueur.

C'est donc encore cette quantité limite d'acide libre, quantité fixe pour une température donnée, mais variable avec cette température, qui règle tout le phénomène, c'est-à-dire la décomposition du sel neutre, ou sa reproduction à l'aide de ses éléments au sein même de la liqueur.

III. *Sous-nitrate de bismuth*, BiO^3, AzO^5, AO. — Ce sous-nitrate est aussi décomposé par l'eau en acide libre et en un sel plus basique; au contact d'une grande quantité d'eau froide, il perd son éclat, son aspect cristallin, sa transparence, et se transforme en une poudre d'apparence amorphe, tandis que la liqueur devient trouble et opaline. A froid cette décomposition est faible, si bien que la détermination de la quantité d'acide libre qui la fait cesser serait difficile à la température ordinaire; il en résulte que cette décomposition du sous-nitrate ne peut, en aucune manière, être regardée comme une cause de perturbation dans l'étude précédente, relative au sel neutre. A 100 degrés, les déterminations deviennent plus faciles; mise au contact d'un excès de sous-nitrate, l'eau bouillante la décompose jusqu'à ce qu'elle contienne par litre 4^{gr}.5 environ d'acide libre et en épuisant ce sel par l'eau bouillante jusqu'à ce qu'elle ne lui enlève plus rien, on obtient un nouveau nitrate basique répon-

dant à la formule $2 BiO^3, AzO^5$. L'eau bouillante paraît n'exercer aucune action sur ce dernier composé, qui ne semble pas cristallisé.

Toute liqueur à 100 degrés, contenant moins de 4gr.5 d'acide par litre, attaque immédiatement le sous-nitrate en se troublant, en lui faisant perdre son éclat; dès que, par l'addition de quelques gouttes d'acide, on dépasse 4gr.5, la liqueur s'éclaircit et, l'acide libre en excès se combinant au sous-sel $2 BiO^3, AzO^5$ formé, le nitrate BiO^3, AzO^5 réapparaît avec sa forme cristalline et son éclat argentin.

Il est facile de se rendre compte des différences de composition que présentent les sous-nitrates de bismuth du commerce. En précipitant le sel neutre par de l'eau, on obtient d'abord le sous-nitrate cristallisé BiO^3, AzO^5 qui, lavé plus ou moins à l'eau froide ou chaude, se décompose en partie et perd son éclat. La poudre blanche qui reste est donc un mélange des deux sels basiques BiO^3, AzO^5 et $2 BiO^3, AzO^5$, d'où les quantités variables d'acide et de base qu'on y rencontre. Tous ces mélanges cèdent de l'acide nitrique à l'eau; ce n'est qu'après un lavage très-longtemps prolongé qu'ils acquièrent une composition fixe et définitive, qui correspond à la formule $2 BiO^3, AzO^5$.

IV. *Protochlorure d'antimoine*, $SB^2 Cl^3$ (1). — Ce qui vient d'être dit au sujet du nitrate de bismuth est entièrement applicable au chlorure d'antimoine; il est décomposé par l'eau en un précipité blanc d'oxychlorure $SB^2 O^2 Cl$ et en acide chlorhydrique libre, jusqu'à ce que la liqueur en contienne par litre 159 grammes environ, puis il se dissout sans se décomposer.

En étudiant ici encore la solubilité de l'oxychlorure dans des liqueurs contenant des proportions variables d'acide chlorhydrique, puis analysant les dissolutions que l'on obtient en mettant un excès d'oxychlorure dans de l'eau, contenant par litre plus de 159 grammes d'acide chlorhydrique, on arrive, comme dans le cas du sel de bismuth, à trouver, pour le degré de concentration limite, des nombres compris entre 157 et 161. Toute liqueur qui contient une quantité d'acide inférieure à cette limite décompose donc le protochlorure en oxychlorure et acide libre, jusqu'à ce qu'elle atteigne ce degré de concentration. Toute liqueur qui en renferme davantage reproduit du protochlorure (l'oxychlorure se combinant à l'acide libre) jusqu'à revenir à cette même limite, de telle sorte qu'à une température donnée la quantité limite d'acide libre restera invariable et réglera seule la marche de la réaction.

L'oxychlorure d'antimoine est décomposé, à son tour, comme le sous-nitrate de bismuth. A froid la réaction est à peine appréciable, mais à 100 degrés la quantité d'acide que lui enlève l'eau devient très-sensible. Cette décomposition s'effectue suivant les mêmes règles que celles du sous-nitrate de bismuth et du protochlorure, jusqu'à ce que les octaèdres d'oxychlorure soient transformés en prismes incolores et allongés, qui sont de l'acide antimonieux pur.

V. *Sulfate double de potasse et de chaux* $2(SO^3, CaO), SO^3 KO, 3HO$. — Quand on mélange une solution concentrée de sulfate de potasse avec du sulfate de chaux en poudre, il se produit un sel double $2(SO^3, CaO), SO^3 KO 3HO$, dont je décrirai ailleurs la préparation et les propriétés; ce sont des aiguilles brillantes que l'eau ternit et altère en leur enlevant du sulfate de potasse, si bien qu'après un lavage prolongé on n'a plus que du sulfate de chaux pur. Pour étudier cette décomposition par l'eau, nous avons eu recours aux expériences qui suivent :

1° On fait agir sur du sulfate de chaux un excès d'une solution saturée de sulfate de potasse, le sel double se forme et la liqueur renferme à la fois du sulfate de potasse et du sulfate de chaux. Après avoir analysé une portion de cette liqueur, on ajoute de l'eau, puis on répète l'analyse quelque temps après; on ajoute de l'eau une seconde fois, et ainsi de suite. A mesure que la liqueur devient plus étendue, le poids de sulfate de potasse dissous dans un litre va d'abord en diminuant; il reste constant (et d'environ 25 grammes par litre à 15 degrés) pendant quelque temps ensuite; enfin il diminue de nouveau et indéfiniment.

2° On met au contact de l'eau un excès de sulfate double pur, et, au bout de quelque temps, on analyse la liqueur. On ajoute de l'eau, puis on répète l'analyse, et ainsi de suite.

---

(1) Voir à ce sujet un Mémoire de M. Baudrimont, *Comptes-rendus*, t. XLII, p. 863.

Comme au cas précédent, la quantité de sulfate de potasse dissoute diminue d'abord; puis elle reste quelque temps constante et diminue ensuite jusqu'à zéro.

3° Dans ces deux séries d'expériences on trouve que le poids de sulfate de potasse qui reste invariable est toujours le même (25 grammes par litre environ), et si, au moment où la liqueur présente cette composition, on ajoute du sulfate de chaux, celui-ci ne se combine pas au sulfate de potasse libre : la composition de la liqueur ne change pas.

4° Si, au lieu de sulfate de chaux, on ajoute du sulfate de potasse, il se combine à l'excès du sulfate de chaux qui restait mélangé à la liqueur, et la concentration de cette dernière reste encore la même qu'auparavant (25 grammes par litre environ).

5° Enfin, si dans une liqueur renfermant une quantité quelconque de sulfate de potasse, on introduit à la température de 15 degrés un excès de sulfate de chaux, il se forme du sel double s'il y a plus de 35 grammes de sulfate de potasse libre par litre, jusqu'à ce que le titre de la dissolution retombe à cette valeur limite; il ne se forme rien dans le cas contraire, quelle que soit la durée de l'expérience.

Ainsi, à 15 degrés, l'eau pure détruit le sel double au moins en partie, et la décomposition s'arrête dès que la liqueur contient 25 grammes de sulfate de potasse par litre; elle recommence dès que l'on étend la liqueur, tandis que, si l'on augmente, la quantité de sulfate de potasse dissoute, le sulfate de chaux libre s'en empare pour reconstituer le sel primitif.

A priori, ce que nous venons de dire de l'un des éléments du sel double, le sulfate de potasse devra s'appliquer à l'autre, le sulfate de chaux. Or on ne trouve pas qu'il en soit ainsi, et il y a lieu de chercher quelle influence peut avoir la présence du sulfate de potasse sur la solubilité du sulfate double et sur celle du sulfate de chaux.

Prenons à 15 degrés une solution saturée de sulfate de chaux (elle en contient environ 2gr.36 par litre) et ajoutons-y progressivement des cristaux de sulfate de potasse, jusqu'à ce qu'ils cessent de se dissoudre; si, pour les divers états de la liqueur, nous déterminons le poids de sulfate de chaux qu'elle renferme, nous trouvons qu'il va en diminuant d'une manière continue. Il doit donc s'en précipiter tout d'abord, et l'on observe en effet la formation de cristaux de gypse (1); on en conclut simplement que le sulfate de chaux est moins soluble dans l'eau chargée de sulfate de potasse que dans l'eau pure; mais quand le poids de potasse dissous atteint puis dépasse 25 grammes par litre, ce n'est plus du sulfate de chaux, mais du sulfate double qui se produit dans le liquide. Dès lors, celui ci contient en dissolution non-seulement des sulfates de potasse et de chaux, mais encore du sel double, et l'on trouve alors que la quantité totale de sulfate de chaux libre ou combiné qu'elle renferme dépend à la fois de la température et de l'excès de sulfate de potasse dissous.

Considérons donc à 15 degrés un mélange d'eau et de sulfate double pur; une partie de ce sel se dissout, une autre se décompose jusqu'à ce que la liqueur contienne par litre 25 grammes de sulfate de potasse d'une part, et de l'autre une quantité de sulfate de chaux qui, d'après ce que nous avons dit plus haut, est nécessairement inférieure à 2gr.36 (qui représente ce que 1 litre d'eau pure en dissout à 15 degrés). Le sulfate de potasse, qui est le plus soluble des deux sels constituants, réglera la décomposition du sel double et la proportion de sulfate de chaux contenue dans la liqueur. Il restera donc au bout de quelque temps un précipité formé d'un mélange de sel double et de sulfate de chaux en excès et une liqueur renfermant, outre les 26 grammes de sulfate de potasse, une petite quantité de sulfate de chaux, soit libre, soit à l'état de sel double dissous (cette solubilité étant nécessairement fort petite, vu la faible quantité de chaux que contient la liqueur). Cette liqueur est sans action sur le sel double, mais sa concentration en sulfate de potasse est nécessaire au maintien de l'équilibre; si elle diminue, du sel double se décompose, et si la proportion de sulfate de potasse vient à augmenter, il se reforme du sel double jusqu'à ce que la liqueur soit ramenée à son degré fixe de composition.

Si maintenant on fait varier la température, on trouve que la composition de cette liqueur limite, absolument constante à une température donnée, varie avec elle; le poids de sulfate

(1) Il faut avoir soin de se mettre à l'abri de la sursaturation du sulfate de chaux. Voir, à ce sujet, M. Marignac, *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. I, p. 375.

de potasse augmente quand la température s'élève, tout en restant toujours notablement inférieur à celui que l'eau pure peut dissoudre à la température considérée. Quant au sulfate de chaux, on sait, d'après diverses expériences, celles de M. Marignac en particulier, que sa solubilité varie fort peu entre zéro et 100 degrés; et la faible quantité de chaux que la liqueur renferme représente simplement la solubilité du sulfate de chaux dans des solutions de plus en plus concentrées de sulfate de potasse, si l'on néglige la très-petite quantité qui se trouve à l'état de sel double dissous.

La présence d'un sel étranger dépourvu d'action chimique sur le sel double, comme sur les sulfates qui le constituent, ne modifie en rien le phénomène, pourvu toutefois que la solution saline que l'on peut faire agir sur le sulfate de chaux en ait été préalablement saturée. Cette précaution est indispensable, parce que les sels qui se prêtent à l'expérience, comme nitrates, chlorures, acétates alcalins, augmentent notablement la solubilité du sulfate de chaux.

En résumé, les sels que nous venons d'étudier successivement sont décomposés par l'eau suivant des lois bien déterminées et les mêmes pour tous. Il se forme un produit peu soluble (sous-sel ou sulfate de chaux), et l'eau se charge d'acide libre ou de sulfate de potasse.

Pour chaque température, il existe une liqueur de composition telle que, suivant qu'on en fait varier la concentration dans un sens ou dans l'autre, il y a décomposition ou reconstitution du sel primitif, et quel que soit le point de départ, le sens du phénomène est toujours tel que la liqueur revienne à cette composition limite.

La décomposition paraît du reste indépendante de la quantité de sel non décomposé que renferme la liqueur, des quantités non dissoutes de ses éléments qui s'y trouvent mélangés, et aussi de la nature des substances acides ou salines qu'elle peut contenir, si ces substances n'ont d'action chimique ni sur le sel considéré, ni sur ses éléments. Si ces substances ont, les unes ou les autres, une influence quelconque, elle est très-faible, de l'ordre des erreurs d'observation, et la méthode d'expérience ne présente pas une sensibilité suffisante pour la mesurer ou même pour la constater.

Il ne sera peut-être pas sans intérêt de rapprocher ces quelques résultats des lois établies par M. H. Sainte-Claire Deville pour la dissociation des corps par la chaleur, lois qui, à part quelques différences de mots, paraissent applicables à ces phénomènes. On ne sera pas surpris de cette analogie, si l'on compare entre elles l'action de la chaleur et celle d'un dissolvant sur le même composé; si l'on se rappelle, par exemple, que la quantité de chaleur nécessaire pour produire un changement d'état est toujours la même, que ce changement d'état ait lieu par voie ignée ou par voie de dissolution, il paraîtra naturel que certaines décompositions puissent s'effectuer sous l'action directe du feu ou par l'intermédiaire d'un liquide, en suivant dans les deux cas des règles analogues.

Les sels étudiés ayant des compositions et des propriétés entièrement différentes, les résultats qui précèdent semblent devoir s'appliquer à tous les sels destructibles par l'eau; j'aurai du reste occasion de revenir sur ce sujet, en étudiant la décomposition de quelques sels doubles, et de compléter ainsi ces premiers résultats.

Applications de l'indigo.

Par M. A. Schultz.

M. E. Fries, un éminent collègue, ancien directeur de plusieurs des plus grands établissements de Rouen, dont la production a été très-recherchée pour tous les genres, et particulièrement pour les articles cuvés qu'il fabriquait admirablement, m'écrit la lettre suivante :

« *Monsieur* A. Schultz, *à Paris*, *50, rue des Abbesses.*

Dans l'article que vous avez publié sur les applications de l'indigo, à la page 1011 du *Moniteur scientifique* de novembre, vous dites :

« L'emploi du chlorure de manganèse, en fixant le peroxyde de manganèse sur le tissu « blanc, qui se teint ainsi en une seule trempe en gros bleu, permet de réaliser une foule de « genres très-intéressants. »

A partir de 1834 jusqu'en 1838, j'ai fait, chez MM. Fauquet-Besselièvre frères, à Déville, les genres gros-bleu par le moyen du bistre ou peroxyde de manganèse.

Je pense qu'une description détaillée de cette fabrication avantageuse intéressera vos lecteurs, et vous communique le procédé dont je me suis servi :

Fabrication du gros bleu en une seule trempe.

1° Foularder les pièces en chlorhydrate de manganèse *saturé* de 5 à 8° Baumé, suivant la nuance du gros bleu, et sécher à la chambre chaude (*hot-flue*).

2° Foularder en soude bien caustique, pesant 10 ou 12° Baumé, suivant la force du sel manganeux.

La soude caustique doit être chauffée, pour ce foulardage, à une température de 45 à 55° centigrades.

Laisser les pièces ployées dans un endroit frais, pendant deux ou trois heures, jusqu'à ce que l'oxyde manganeux soit transformé en oxyde manganique. On peut, si l'on veut, pour accélérer et compléter l'oxydation, donner un passage en chlorure de chaux faible.

On lave les pièces et on les sèche.

3° On plonge les pièces sèches, pendant quinze à vingt minutes, dans une cuve fraîchement montée avec 15 kilogrammes d'indigo. Ou donner une trempe, de trente à quarante-cinq minutes, dans une cuve plus faible, qui a déjà été employée à la teinture de quatre à cinq pièces, ou bien donner deux trempes, chacune de quinze à vingt minutes.

Après chaque pièce de 50 mètres, on augmente la trempe d'environ cinq minutes.

Réserves blanche et bleu clair au rouleau et à la planche.

FOND GROS BLEU.

1° Imprimer sur le fond bistre, obtenu par le chlorure de manganèse, la réserve blanche pour gros bleu (page 1008, *Moniteur scientifique*), et, pour le *bleu clair*, imprimer *un rongeant blanc* fait avec de l'empois d'amidon grillé pâle, contenant de l'acide oxalique, de l'acide tartrique et du muriate (acide d'étain) fait avec :

Sel d'étain...................	1
Acide chlorhydrique..............	1

environ 75 grammes de chaque par litre.

Pour dessins fins, filets, etc., on peut aller jusqu'à 100 grammes de chaque par litre.

2° Après la teinture en bleu, d'une seule trempe de quinze jusqu'à quarante-cinq minutes, suivant la force de la cuve, on rince les pièces dans une cuve à eau pour recueillir l'indigo qui s'en détache.

3° Laver les pièces et les passer, pendant une demi-heure, par quatre ou cinq pièces à la fois, en :

Eau..................	1000 litres.
Sulfate de fer.........	20 à 25 kilogrammes.
Acide sulfurique........	7 kilogr. $^{1}/_{2}$ à 10 kilogrammes.

Ce passage détruit complétement le bistre et rend le blanc beau.

4° Passer en acide sulfurique à 1 ou 2° Baumé pour enlever complétement les traces de fer qui pourraient encore rester dans le tissu.

Article fond gros bleu avec réserve orange, réserve blanche et réserve bleu clair au rouleau et à la planche.

1° Imprimer sur fond bistre la réserve blanche pour gros bleu, page 1008, qui donne le blanc ; le rongeant blanc ci-dessus qui donne le bleu clair et une des réserves orange, pages 1008 et suivantes.

2° Donner une trempe de quinze à trente minutes en cuve bleue.

3° Passer les pièces en eau de chaux dans une cuve, pendant quinze à vingt minutes, laver. Ce passage sert à fixer les sels de plomb.

4° Pour détruire l'oxyde manganique fixé sur les pièces, passer pendant une demi-heure, en prenant quatre à cinq pièces à la fois, en :

Eau	1000 litres.
Sulfate de fer	25 kilogrammes.
Acide sulfurique	10 —

Lavage au clapot-traquet.

5° Oranger en chromate de chaux bouillant, en opérant comme il est indiqué page 1010 du *Moniteur scientifique.*

Je réussissais bien sans ajouter de potasse caustique au chromate de chaux; je crois, cependant, que cette addition peut être utile pour la régularité des résultats.

Le chlorure de manganèse que j'employais provenait des résidus de la fabrication du chlorure de chaux; je le faisais bouillir avec un excès de peroxyde de manganèse afin d'obtenir une saturation complète.

Quand on veut faire des fonds bistres foncés, il est bon, pour ne pas affaiblir le calicot pendant le séchage en chambre chaude, de transformer une partie du chlorure manganeux en pyrolignite de manganèse, en y ajoutant une dissolution de pyrolignite de plomb et se servant de la liqueur claire.

En vaporisant les pièces finies, le gros bleu devient bien plus vif; mais, pour conserver cette vivacité, il ne faut pas laver les pièces après le vaporisage. Le séchage sur les cylindres en cuivre, chauffés à la vapeur, rend aussi le bleu plus vif que séché à l'air.

A la fin de la première journée de la teinture en gros bleu, mettre dans la cuve quelques kilogrammes de chaux et de sulfate de fer, et après la deuxième journée quelques kilogrammes d'indigo, de chaux et de sulfate de fer; ne pas teindre plus de 3 à 400 mètres par jour; lorsqu'il y a trop de dépôt dans la cuve, on le retire; nous le vendions aux teinturiers ou, à défaut, nous le mettions dans une cuve avec de l'eau et du sulfate de fer et de la chaux; cette eau de lavage servait en guise d'eau à remonter une nouvelle cuve, ou à en rajouter dans celles qui étaient en marche.

E. Fries. »

Voici d'autres fabrications qui m'ont été adressées dans le but de compléter mon étude sur l'application de l'indigo; je remercie mes collègues de l'intérêt qu'ils prennent à mes articles et de leur utile collaboration.

Enlevage rouge et blanc sur bleu cuvé.

Après avoir cuvé en bleu moyen et foulardé en chromate de potasse, en prenant les proportions désignées par la lettre de M. E. Steiner, numéro de décembre 1874, page 1134, au lieu d'imprimer le rouge qu'il indique, page 1135, et qu'il épaissit, par erreur, avec 8 kilogrammes d'amidon blanc, tandis que 4 kilogrammes suffisent, on peut se servir du rouge suivant :

On dissout à chaud l'acide oxalique dans de l'empois d'amidon blanc, et on ajoute à froid du bichlorure d'étain.

L'enlevage ainsi fait donne, d'après l'auteur, un rouge préférable à celui à l'acétate d'alumine.

On imprime en évitant une dessiccation par trop forte. Dégommer les pièces en craie et silicate de soude ou en craie seule.

Lavage au clapot et teinture en garancine.

L'enlevage rouge sur bleu cuvé, par le procédé à l'ammoniaque, a été trouvé à Rouen par M. Bazile, et les premières pièces de cet article avec enlevage blanc ont été faites, en 1845, par M. E. Steiner, chez MM. Prevel et Pariset, à Rouen.

Rongeant orange sur bleu de cuve foncé.

Après avoir cuvé en bleu foncé, on imprime les pièces avec la couleur suivante :

Eau	2 litres.
Amidon blanc	400 grammes.
Acétate de plomb	2 kilogrammes.
Précipité de manganèse	3 —

Préparation du précipité de manganèse.

Eau	3 litres.
Chlorure de chaux à 14° Baumé	2 —

Verser dessus le mélange suivant :

Eau	1 litre 1/2.
Chlorure de manganèse à 30° Baumé	1 litre.
Acide chlorhydrique	35 grammes.

Le précipité obtenu doit avoir une couleur rouge brun foncé ; on le lave trois à quatre fois avec de l'eau et on filtre.

On passe les pièces encadrées en acide chlorhydrique à 6° Baumé, puis en dissolution de sulfate de fer faible, ensuite en eau de chaux, teindre en bichromate de potasse et oranger en chromate de chaux bouillant.

Les passages en acide chlorhydrique, en sulfate de fer et eau de chaux se font dans des cuves, les pièces étant encadrées.

Carmin d'indigo.

Par M. P. Hubert.

On sait que le carmin d'indigo est du sulfindigotate de soude, précipité d'une solution sulfurique d'indigo au moyen de cristaux de soude et de sel marin.

Ce produit plus ou moins lavé, contient souvent une matière verdâtre qu'on y découvre en étendant un peu de carmin sur une feuille de papier à filtre. Les vieux teinturiers jugent de la pureté d'un carmin en étalant avec le doigt un peu de la pâte bleue sur une vitre de leur atelier. Mais cela ne suffit pas.

Pour faire l'essai d'un carmin, on en dessèche 2 grammes à l'étuve ; la perte de poids donne la quantité d'eau qu'il contient ; on calcine le résidu, et l'on pèse ensuite pour avoir la quantité de matières salines. La quantité d'indigo se détermine par différence.

D'après M. Girardin, les carmins en pâte du commerce se divisent suivant leur richesse en carmins simples, doubles et triples, dont voici la composition moyenne :

	Eau.	Indigo.	Matières salines.
Carmin simple	89	4.96	5.7
— double	85	10.2	4.8
— triple	73.7	12.4	13.9

Voici quelques résultats d'analyses que nous avons faits à Reims sur des carmins commerciaux.

	1	2	3	4	5	6
Eau	84.5	89.7	82.65	91.15	88.6	87.2
Indigo	10.6	5.6	9.55	6.05	8.2	8.4
Résidu salin	4.7	4.7	7.80	2.85	5.2	4.4
	100.0	100.0	100.00	100 00	100.0	100.0

Mais cela ne suffit pas au teinturier ; pour qu'il puisse se rendre compte de la force et de la pureté du carmin, il faut encore faire les essais suivants sur une solution contenant 1 gramme de carmin pour 1 litre, et sur une solution type semblable :

1. Essai au colorimètre, comparaison des teintes ;

2. Essai de teinture sur deux morceaux de mérinos de même poids avec mordant de sulfate de soude et acide sulfurique ;

3. Essai de décoloration au moyen d'une solution titrée de permanganate de potasse contenant 0gr.5 de sel cristallisé par litre.

On peut employer aussi l'hypochlorite de chaux, le bichromate de potasse, et tous les procédés qui s'appliquent à l'indigo.

COMPTES-RENDUS

DES

MÉMOIRES PUBLIÉS DANS LE BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE BERLIN

Par FRÉDÉRIC REVERDIN.

Sur le chrysène.

Par M. ERNST SCHMIDT.

Dans un travail précédent, l'auteur se réservait d'examiner si l'hydrocarbure obtenu par M. Berthelot, en faisant passer de la benzine dans un tube chauffé au rouge, était identique avec le composé désigné sous le nom de *chrysène*. C'est dans ce but qu'il a cherché à préparer l'hydrocarbure de M. Berthelot, quoique M. Schulz ait déjà constaté précédemment que cet hydrocarbure était identique au diphénylbenzol.

Les produits qu'on obtient en faisant passer de la benzine dans un tube chauffé au rouge, consistent principalement en diphényle ; on obtient, en outre, une petite quantité de diphénylbenzol, puis une substance résineuse, difficile à purifier, qui ne contient ni naphtaline, ni anthracène, ni chrysène. L'auteur a constaté que le diphénylbenzol ainsi obtenu est identique à celui qu'on prépare au moyen du dibrombenzol et du brombenzol. Le diphénylbenzol se distingue du diphényle (benzol monophénylé) et du triphénylbenzol en ce que ces deux derniers composés se transforment très-facilement par l'action du brome en solution dans le sulfure de carbone en combinaison monobromée, tandis que le premier n'est, pour ainsi dire, pas attaquable par cet élément dissous dans le sulfure de carbone.

Mais si l'on fait agir directement le brome sur le diphénylbenzol en suspension dans l'eau, il se forme un sel cristallisé en aiguilles fines, et qui doit être une combinaison tri ou tétrabromée, comme l'indiquent les résultats suivants obtenus à l'analyse.

	Trouvé.		Calculé pour	
			$C^{18}H^{11}Br^3$.	$C^{18}H^{10}Br^4$.
			—	—
C	41.51	42.40	46.25	39.56
H	2.39	2.47	2.35	1.83
Br	56.30	55.25	51.40	58.61

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1365 et suiv.)

Sur les acides sulfoconjugués de la naphtylamine.

Par MM. ERNST SCHMIDT et BERNH. SCHAAL.

La théorie admet plusieurs acides correspondant à la formule :

$$C^{10}H^9NSO^3 \qquad \text{ou} \qquad C^{10}H^6 \begin{cases} NH^2 \\ SO^3H \end{cases}$$

Jusqu'à présent, les seuls décrits sont ceux que Piria a désignés sous les noms d'*acide naphtionique* et d'*acide thionaphtionique*, et qu'il obtient par l'action du sulfite d'ammoniaque sur la nitronaphtaline, et ceux que Laurent a préparés par la réduction de l'acide nitrosulfonaphtalique.

L'identité de ces acides n'ayant pas été prouvée, les auteurs de ce mémoire ont préparé les différents isomères correspondant à la formule :

$$C^{10}H^6 \begin{cases} NH^2 \\ SO^3H \end{cases}$$

dans le but de les comparer entre eux. Ils se sont occupés premièrement de l'acide sulfoconjugué obtenu directement au moyen de la naphtylamine et de celui qui prend naissance par la réduction de l'acide nitrosulfonaphtalique.

Lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique fumant sur la naphtylamine, et en chauffant légèrement, on obtient, en étendant d'eau le produit de la réaction et en faisant cristalliser dans l'eau chaude, un composé qui se précipite sous forme d'aiguilles brillantes, et qui possède la formule :

$$C^{10}H^6 \left\{ \begin{matrix} NH^2 \\ SO^3H \end{matrix} \right\} + \frac{1}{2} H^2O$$

Cet acide est fort peu soluble dans l'eau froide, un peu plus facilement dans l'eau chaude. Il se décompose à une température assez élevée en dégageant de l'acide sulfureux. La potasse caustique ne l'attaque pas, tandis que les agents oxydants le décomposent, mais sans le transformer en une quinone.

Ces deux propriétés distinguent cet acide de l'acide sulfanilique qui est décomposé par la potasse caustique et qui donne, par oxydation, une assez grande quantité de quinone.

L'acide naphtylamine-sulfurique ainsi que ses sels sont très-solubles dans l'eau, et leurs solutions, même très-étendues, sont remarquables par leur fluorescence.

Les auteurs ont préparé les différents sels de l'acide en question ; ils cristallisent tous très-facilement. Le sel de baryte possède la formule :

$$\left(C^{10}H^6 \left\{ \begin{matrix} NH^2 \\ SO^3 \end{matrix} \right. \right)^2 Ba + 8 H^2O$$

L'acide naphtylamine-sulfurique paraît être identique à celui que Piria désignait sous le nom d'*acide naphtionique*. On trouve, en outre, dans les eaux-mères provenant de la préparation de l'acide naphtylamine-sulfurique, un second composé isomère qui est caractérisé par la solubilité de ses sels et par leur amorphie.

Enfin, on obtient encore un isomère par la réduction de l'acide nitrosulfonaphtalique de Laurent. Cet acide cristallise en aiguilles fines et possède la formule :

$$C^{10}H^6 \left\{ \begin{matrix} NH^2 \\ SO^3H \end{matrix} \right\} + H^2O$$

Les auteurs se proposent de rechercher quelle est la place que doivent occuper dans ces différents acides isomériques les groupes NH^2 et SO^3H.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1367 et suiv.)

Action de l'ammoniaque sur l'acétone.

Par MM. N. Sokoloff et P. Latschinoff.

L'acétone absorbe, à la température ordinaire, 8.5 pour 100 de gaz ammoniac sec.

L'acétone, purifié par la méthode de M. Péant de Saint-Gilles, ne se décompose pas en aldéhyde et méthylamine.

Lorsqu'on laisse en repos et à la température ordinaire de l'acétone saturé de gaz ammoniac, et qu'après trois à quatre semaines on ajoute une petite quantité d'acide oxalique et une quantité d'eau égale à celle de l'acétone mis en réaction, il se forme aussitôt un précipité cristallin qu'on peut très-facilement séparer au moyen de l'alcool bouillant, en oxalate d'ammoniaque et en un sel de la base possédant la formule :

$$C^6H^{13}NO.$$

Cette base a été nommée, par M. W. Heintz, *diacétonamine* ; mais les auteurs proposent de lui assigner la dénomination de *diacétonhydramine*.

Les eaux-mères contenant de l'acétone furent évaporées et le résidu traité avec l'alcool qui avait servi à la séparation du premier précipité. On obtient ainsi encore une certaine quantité du sel de la première base et en épuisant encore davantage le sel de la base correspondant à la formule :

$$C^9H^{17}NO$$

et nommée *triacétonamine* par M. Heintz. D'après les auteurs, il faudrait la dénommer *triacétonhydramine*.

Les eaux-mères de ce sel donnent enfin la base $C^9H^{15}N$, *triacétonamine*.

L'ammoniaque dissous dans l'éther, l'alcool ou l'eau agit de même sur l'acétone.

Lorsqu'on opère à la température d'ébullition de l'acétone, on obtient une petite quantité de la première base; lorsqu'on opère dans un tube fermé et à 100 degrés, on n'obtient point de diacétonhydramine.

L'oxalate acide de diacétonhydramine se dissout facilement dans l'eau chaude, assez difficilement dans l'eau froide. La solution chaude laisse déposer par le refroidissement des cristaux prismatiques remarquables par leurs dimensions. Ce sel se dissout facilement dans l'alcool et possède la formule :

$$(C^6H^{13}NO + C^2H^2O^4) + H^2O$$

L'oxalate neutre de diacétonhydramine est un peu moins soluble dans l'alcool bouillant que le sel acide ; il est presque complétement insoluble dans l'alcool froid, très-soluble dans l'eau, même à froid. Il cristallise en tables et possède la formule :

$$(C^6H^{13}NO)_2 + C^2H^2O^4$$

comme le prouvent les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
$C^2H^2O^4$	28.25 pour 100.	28.13 pour 100.
C	52.45 —	52.50 —
H	8.84 —	8.75 —
N	8.61 —	8.75 —

Le chlorhydrate de diacétonhydramine est très-facilement soluble dans l'alcool et dans l'eau ; il cristallise en prismes, ne se décompose pas à 100 degrés et possède la formule :

$$C^6H^{13}NO + HCl$$

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
C	47.30 pour 100.	47.52 pour 100.
H	9.37 —	9.24 —
HCl	24.25 —	24.09 —

Les auteurs décrivent, en outre, le sel double de platine, le sulfate neutre et le picrate de diacétonhydramine.

Sous l'action du nitrite de potasse, tous ces sels sont décomposés en oxyde de mésityle.

Lorsqu'on veut séparer de ses sels la diacétonhydramine, elle se décompose immédiatement en ammoniaque et en oxyde de mésityle.

Le sel double de platine et de triacétonhydramine se présente sous la forme de gros cristaux jaunâtres, facilement solubles dans l'eau, difficilement dans l'alcool. Le sel anhydre possède la formule :

$$(C^9H^{17}NO . + HCl)_2 + PtCl^4$$

L'analyse de ce sel a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Pt	27.54 pour 100.	27.39 pour 100.
N	4.04 —	3.87 —
C	29.15 —	29.88 —
H	5.19 —	4.98 —

Le sel double de platine et de triacétonamine possède une couleur rouge brun ; il est presque insoluble dans l'eau froide, difficilement soluble dans l'eau bouillante. Les auteurs n'ont pu l'obtenir qu'en cristaux fins. Le sel anhydre correspond à la formule :

$$(C^9H^{15}N + HCl)_2 + PtCl^4$$

	Trouvé.	Calculé.
Pt	28.82 pour 100.	28.82 pour 100.
N	4.08 —	4.06 —

Les auteurs publieront bientôt la suite de leurs recherches sur ce sujet.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1384 et suiv.)

Sur la présence de l'alcool allylique parmi les produits de distillation sèche du bois.

Par M. E. Aronheim.

L'alcool méthylique brut est doué d'une odeur pénétrante provenant des composés qu'on ne peut que difficilement retirer des parties qui distillent les dernières.

Ces dernières portions possèdent un poids spécifique de 76 à 78 degrés; en les distillant sur de la chaux vive après les avoir laissées longtemps en contact avec celle-ci, on obtient un liquide passant à 88-89 degrés, et qu'on reconnaît facilement à son odeur pour être de l'alcool allylique.

L'auteur crut d'abord avoir obtenu de l'alcool allylique pur, mais il a constaté, par plusieurs analyses élémentaires, qu'il contenait encore une molécule d'eau, et qu'une fois cette molécule éliminée l'alcool allylique bout à 96-97 degrés et possède bien les caractères que B. Tollens lui a assignés.

L'auteur a préparé, parmi les dérivés de l'alcool allylique, la bibromhydrine, qui bout à 217 degrés et possède la formule :

$$C^3H^6Br^2O$$

L'iodure d'allyle bout à 101 degrés et sa combinaison mercurique fond à 135 degrés.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1381 et suiv.)

Sur quelques combinaisons du sulfure de mercure.

Par M. Karl Heumann.

Lorsqu'on cherche à désulfurer le cinabre par voie humide, au moyen de la poussière de cuivre, on obtient une masse noire composée de sulfure de cuivre, de cuivre métallique et de mercure. En traitant ce mélange par de l'acide nitrique étendu, on dissout le cuivre et le mercure, tandis qu'il reste sur le filtre une poudre foncée et quelques globules de mercure; en faisant encore bouillir ce résidu avec de l'acide nitrique, il devient tout à coup blanc. Ce dernier composé attire spécialement l'attention de l'auteur qui l'a trouvé identique au précipité blanc qu'on obtient en faisant passer une petite quantité d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de nitrate d'oxyde de mercure.

Ce composé possède, comme on le sait, la formule :

$$2HgS.Hg(NO^3)_2$$

et se prépare également en traitant du sulfure de mercure fraîchement précipité avec une solution concentrée de nitrate de mercure.

Le précipité blanc dont il vient d'être parlé devient noir sous l'influence des alcalis. En traitant ce précipité par une solution de soude caustique, il se dépose un mélange de 2 molécules HgS et de 1 molécule HgO, tandis que les eaux renferment du nitrate de soude.

Si l'on fait bouillir pendant quelque temps la partie qui s'est déposée avec de l'acide nitrique concentré, il se forme du nitrate d'oxyde de mercure qui, en agissant sur le sulfure de mercure précipité, donne de nouveau naissance à la combinaison blanche qui noircit sous l'influence des alcalis.

Outre le composé blanc dont il vient d'être question, M. Palm a encore signalé l'existence de produits d'addition du cinabre avec des sels mercuriques, produits qui possèdent une couleur rouge.

Ces composés s'obtiennent en faisant digérer pendant plusieurs heures du cinabre cristallisé avec des dissolutions concentrées des divers sels de mercure, tels que :

$$HgCl^2, \quad Hg(NO^3)_2, \quad HgSO^4, \quad Hg(C^2H^3O^2)_2, \quad \text{etc.}$$

Si l'on admet que la structure cristalline du cinabre se poursuit dans les combinaisons qui en dérivent, l'existence de ces corps rouges, que M. Palm considère comme différents des composés obtenus au moyen du sulfure de mercure amorphe, serait la preuve la plus certaine que le cinabre et le sulfure noir de mercure diffèrent non-seulement par leurs propriétés physiques, mais encore par leur composition chimique; en d'autres termes, que ce sont, comme leurs dérivés, des corps polymères.

Les résultats de M. Palm ont déjà été mis en doute par M. Barfoed, qui a obtenu, par une digestion suffisamment longue du cinabre avec les sels mercuriques, la combinaison blanche que l'auteur a préparée au moyen du sulfure noir de mercure.

Les recherches de l'auteur confirment les résultats obtenus par M. Barfoed ; l'auteur a pu s'assurer, en outre, que l'acétate d'oxyde de mercure se transformait également par l'ébullition avec du cinabre en un composé soluble, de même que ce sel traité avec le sulfure de mercure précipité.

La couleur rouge, attribuée par M. Palm aux combinaisons qui résultent de l'action des sels mercuriques sur le cinabre, provient d'une petite quantité non attaquée de ce dernier composé.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1388 et suiv.)

Action du chlorure de cuivre sur le sulfure de mercure.

Par M. Karl Heumann.

Le chlorure cuivreux n'agit pas, même par une ébullition prolongée, sur le sulfure noir ou sur le sulfure rouge de mercure; mais, aussitôt qu'on ajoute de l'acide chlorhydrique, ce qui détermine la formation du chlorure cuivrique, il se forme une poudre brillante et jaune, tandis que le liquide prend une couleur brun foncé.

Le précipité jaune contient beaucoup de soufre, dont on peut le débarrasser au moyen du sulfure de carbone.

Il possède la formule ;

$$Hg . Cu . SCl.$$

Voici le résultat de l'analyse :

		Calculé.	Trouvé.
Hg	=	60.44	60.15
Cu	=	19.16	19.01
S	=	9.67	9.85
Cl	=	10.72	11.00
		99.99	100.01

L'analogie dans la formation de ce composé avec celle des composés mercuriques étudiés dans le mémoire précédent a engagé l'auteur à doubler la formule indiquée ci-dessus. Le composé en question posséderait donc la formule :

$$2\,HgS . Cu^2Cl^2 \quad \text{ou} \quad \left\{ \begin{array}{l} Hg - S - Cu - Cl \\ Hg - S - Cu - Cl \end{array} \right.$$

et l'on pourrait exprimer sa formation d'après l'équation suivante :

$$3\,HgS + 2\,CuCl^2 = Hg^2S^2Cu^2Cl^2 + HgCl^2 + S$$

On trouve, en effet, dans le produit de la réaction du chlorure de mercure et du soufre, mais on y trouve également du chlorure cuivrique, et qui s'explique par l'équation :

$$HgS + 2\,CuCl^2 = HgCl^2 + Cu^2Cl^2 + S$$

Le composé étudié n'est pas attaqué à froid par l'acide chlorhydrique concentré ; l'acide sulfurique étendu, même à chaud, ne le transforme pas ; l'acide concentré, par contre, le décompose à l'ébullition ; il se dégage de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux, tandis qu'il reste un composé blanc qui paraît analogue à la combinaison du sulfate d'oxyde de mercure avec le sulfure de mercure.

La soude caustique donne à la combinaison jaune une coloration noire et la décompose en 2 molécules HgS et 1 molécule Cu^2O.

L'acide chlorhydrique étendu dissout ce mélange et une petite quantité de cuivre ; en outre, il dissout beaucoup de mercure, ce qui prouve que le précipité de sulfure de mercure était mélangé de ce métal. Ce fait fit présumer à l'auteur que la formule de constitution indiquée plus haut n'était pas exacte, mais le résultat de ses recherches subséquentes lui permet de la conserver.

Lorsqu'on fait un mélange de sulfure de mercure précipité et lavé, de protoxyde de cuivre

et d'eau, et qu'on le chauffe légèrement, il prend une couleur foncée; le produit de la réaction, traité par l'acide chlorhydrique, donne du mercure, tandis qu'il reste du sulfure de cuivre non attaqué. Il y a donc eu décomposition en vertu de l'équation suivante :

$$HgS + Cu^2O = Cu^2S + HgO$$

La même réaction se passe lorsqu'on traite le précipité jaune par la soude caustique et qu'on reprend le produit de la réaction avec de l'acide chlorhydrique.

Le mélange de 2 molécules HgS et de 1 molécule Cu^2O se décompose pour donner un mélange de :

$$HgO + HgS + Cu^2S$$

Il n'y a rien d'étonnant, par conséquent, si l'on trouve en solution, dans l'acide chlorhydrique, de l'oxyde de mercure, quoique le précipité primitif n'en contînt pas.

La combinaison jaune qui a fait le sujet de cette étude s'obtient également bien au moyen du sulfure de mercure précipité, tandis qu'en faisant digérer du sulfure cuivreux ou cuivrique avec du chlorure de mercure, on obtient le composé blanc correspondant à la formule :

$$2\,HgS\,.\,HgCl^2$$

On ne peut donc pas, par ce moyen, préparer une combinaison double de cuivre et de mercure, comme au moyen du sulfure de mercure et du chlorure cuivrique.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1390 et suiv.)

Sur l'alcool méthylique.

Par MM. Grodzki et G. Kræmer.

On a souvent étudié la composition de l'alcool méthylique du commerce, et surtout les composés distillant à une basse température.

On trouve dans l'alcool méthylique brut de l'acétone, de l'acétate de méthyle et de l'alcool méthylique; les deux premières de ces combinaisons sont des produits indirects.

L'acétone se forme au moyen de l'acide acétique et de l'acétate de méthyle par l'action de l'acide acétique sur l'alcool méthylique.

Il en résulte que, suivant les manipulations, l'alcool méthylique brut renferme ces trois corps en proportions diverses. Ces différences proviennent du plus ou moins de rapidité avec laquelle on opère la carbonisation du bois.

On trouve, en outre, dans l'alcool méthylique brut des produits de décomposition ou de condensation de l'acétone. M. Voelkel a décrit sous les noms de *xylitnaphta* ou *xylitœl* des composés qui ne sont autres que de l'oxyde de mésityle et du phorone.

L'alcool méthylique brut renferme une substance qui paraît avoir échappé jusqu'à présent à l'attention des chimistes qui se sont occupés de ce sujet. Lorsqu'on traite avec de l'iode et du phosphore les parties de l'alcool méthylique qui distillent entre 80-100 degrés, on reconnaît facilement qu'elles renferment des composés alcooliques. Les auteurs ont pu y constater la présence de l'alcool allylique.

La quantité d'alcool allylique que renferme l'esprit de bois est très-minime. En effet, les auteurs ont constaté, dans 100,000 kilogrammes d'esprit de bois, la présence de 200 kilogrammes d'alcool allylique, dont la moitié seulement peut être considérée comme de l'alcool allylique pur.

M. Krell a fait connaître une méthode de dosage de l'alcool méthylique pur dans l'esprit de bois du commerce (1).

Les auteurs ont voulu vérifier l'exactitude de cette méthode, qui est basée sur la transformation de l'alcool méthylique en iodure de méthyle. Ils ont préparé, dans ce but, de l'alcool méthylique en décomposant les éthers benzoïque et oxalique, soit au moyen de la soude caustique, soit au moyen de l'ammoniaque.

La préparation de l'alcool méthylique, par décomposition du benzoate de méthyle avec la soude, est très-longue et on perd une assez grande quantité de substances.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, janvier 1874, p. 38.

L'alcool méthylique obtenu par l'une ou l'autre des méthodes doit être encore distillé sur de la baryte caustique. Cet alcool possède un poids spécifique de 0.7997 à 15 degrés, et distille entre 65-75 degrés et 66-25 degrés.

Les auteurs préparèrent, en outre, de l'acétone au moyen de sa combinaison avec le bisulfite de soude. Le liquide obtenu après dessiccation sur du chlorure de calcium possède un poids spécifique de 0.7998 à 15 degrés et distille entre 55.3 degrés et 56.6 degrés.

L'acétate de méthyle, enfin, fut préparé en faisant agir un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide acétique sur de l'alcool méthylique pur.

L'acétate de méthyle possède un poids spécifique de 0.940 et distille entre 56-58 degrés.

Les auteurs ont modifié, pour le dosage d'un mélange de ces différents corps, la méthode de M. Krell, en ce sens qu'au lieu d'opérer avec de l'iodure de phosphore seul, ils ajoutent un peu d'acide iodhydrique ; au lieu d'employer 30 grammes d'iodure de phosphore, ils n'en prennent que 15 grammes et y ajoutent 5 centimètres cubes d'une solution de :

Iode	1 partie.
Acide iodhydrique d'un poids spécifique de 1.7	1 —

On fait cohober pendant quelque temps ce mélange avec l'alcool à analyser, puis on distille.

Voici les résultats obtenus avec des liquides de différentes compositions et en opérant chaque fois sur 5 centimètres cubes de solution :

L'alcool méthylique pur a donné 7^{cc}.2 d'iodure de méthyle, calculé 7^{cc}.8.

	Trouvé.	Calculé.
Mélange à parties égales d'alcool méthylique et d'eau	3^{cc}.6	3^{cc}.9
Acétone	....	....
Mélange à parties égales d'acétone et d'alcool méthylique	3^{cc}.9	3^{cc}.9
Acétate de méthyle	3^{cc}.6	3^{cc}.9

Ces résultats prouvent :

1° Que la quantité trouvée d'iodure de méthyle diffère de 0^{cc}.6 de la quantité théorique ;

2° Qu'un mélange d'alcool méthylique et d'eau présente la même différence ;

3° Qu'un mélange d'acétone et d'alcool méthylique donne vraisemblablement un chiffre trop élevé ;

4° Que l'acétate de méthyle se transformant en iodure de méthyle peut fausser le dosage de l'alcool méthylique pur.

Le mélange d'acétone et d'alcool méthylique donne un chiffre trop élevé d'iodure de méthyle, probablement parce que ce dernier retient une petite quantité d'acétone.

Les auteurs emploient l'acide iodhydrique gazeux pour empêcher la formation du phosphate de méthyle qui peut fausser le dosage, et, pour prévenir la perte des vapeurs d'iodure de méthyle, ils opèrent de la manière suivante :

On fait passer, d'une petite cornue, un courant régulier d'acide iodhydrique dans un tube courbé à angle droit et dont la plus longue branche renferme deux boules ; le gaz se dirige ensuite dans un cylindre d'une capacité de 20 centimètres cubes et renfermant 5 centimètres cubes de l'alcool à analyser. Les boules préviennent le retour de l'alcool dans l'appareil producteur d'acide iodhydrique. Le cylindre est lié au moyen d'un tube de caoutchouc avec la plus courte branche d'un large tube en T, tandis que la plus longue branche, entourée d'un réfrigérant, permet aux vapeurs alcooliques produites par la réaction de revenir dans le cylindre.

Le tube refroidi est uni à un autre tube gradué dans lequel on chasse, à la fin de l'opération, l'iodure de méthyle formé.

On fait passer l'acide iodhydrique par un courant lent dans l'alcool, et on interrompt l'opération aussitôt qu'on aperçoit de l'iodure de méthyle dans le cylindre gradué.

On ferme un robinet placé entre l'appareil à dégager le gaz et le cylindre, où se trouvait l'alcool ; on sépare ce dernier du tube en T et on fait passer, au moyen d'un siphon, l'iodure de méthyle formé et l'acide iodhydrique dans le tube gradué. On n'a plus qu'à agiter le liquide, le laisser reposer et lire le volume obtenu à 15 degrés. Par cette méthode, on n'obtient

jamais de chiffres trop élevés ; on obtient, au contraire, quelquefois des chiffres trop petits, ce qui provient de ce que l'acide iodhydrique dissout une petite quantité d'iodure de méthyle. En outre, la transformation de l'alcool méthylique en iodure de méthyle ne paraît pas dépasser un certain maximum.

Les auteurs se sont assurés, par un grand nombre d'analyses, de la régularité de leur méthode, et la recommandent comme simple et exacte.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1492 et suiv.)

Production de l'oxyde d'aluminium.

Par MM. Carl Jehn et Hinze.

Les auteurs ont eu l'occasion de remarquer une oxydation fort curieuse de l'aluminium. Un morceau d'aluminium fut frotté sur un cuir qui avait servi à envelopper un envoi de mercure et qui était imprégné de ce métal ; la surface frottée s'échauffa, devint mate et présenta, au bout de quelques instants, aux observateurs, des protubérances blanchâtres qui furent trouvées formées d'oxyde d'aluminium Al^2O^3 pur.

L'aluminium frotté sur une surface non imprégnée de mercure ne s'oxyde pas.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1458.)

Préparation de l'acide iodhydrique gazeux.

Par M. A. Bannow.

M. Topsœ a signalé une nouvelle méthode pour préparer l'acide bromhydrique, méthode qui consiste à remplacer le phosphore blanc par du phosphore rouge. On peut appliquer cette méthode à la préparation de l'acide iodhydrique gazeux, surtout lorsqu'on a besoin d'un dégagement régulier. A cet effet, on fait arriver, goutte à goutte, dans une cornue tubulée, contenant du phosphore rouge, une solution de :

Iode.................. 2 parties.

dans :

Acide iodhydrique d'un poids spécifique de 1,7.... 1 partie.

Le dégagement du gaz se fait d'abord lui-même, mais doit être ensuite favorisé par une douce chaleur. Il faut avoir soin de mettre en réaction des quantités d'iode et de phosphore, telles qu'il se forme P^2I^5.

Si l'on commence à chauffer trop tôt, on remarquera qu'il se sublime une assez grande quantité d'iodure de phosphonium.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1458.)

Action du brome sur l'aldéhyde.

Par M. A. Penner.

Le brome agit sur l'aldéhyde avec une activité extraordinaire, soit qu'on l'introduise dans l'aldéhyde sous forme liquide, soit qu'on l'y introduise sous forme gazeuse et mélangé à un gaz inerte, tel que l'acide carbonique.

On peut modérer l'action du brome sur l'aldéhyde en tenant cette dernière en dissolution dans l'éther acétique. L'auteur espérait préparer ainsi le crotonbromal, mais il n'a pu retirer des produits de la réaction aucune substance analysable.

Lorsqu'on introduit, dans une dissolution de paraldéhyde dans l'éther acétique, du brome, la solution se colore en jaune, mais cette couleur disparaît bientôt si l'on chauffe et l'on peut considérer la réaction comme commencée. Elle ne prend fin que lorsqu'on a introduit, dans la solution de paraldéhyde, 3 molécules de brome.

L'auteur a pu retirer du produit de la réaction, et à l'état pur, de l'aldéhyde bibromée et du bromal.

L'aldéhyde monobromée, qui doit se former dans le cours de la réaction, paraît se décomposer complétement.

Aldéhyde bibromée $C^2H^2Br^2O$. — Cette combinaison prend naissance lorsqu'on fait agir 2 molécules de brome sur 1 molécule d'aldéhyde.

On fait couler du brome dans de l'aldéhyde, si lentement qu'en employant 88 grammes d'aldéhyde et 640 grammes de brome l'opération dure dix à douze heures.

L'acide bromhydrique qui se forme dans cette réaction reste d'abord dissous, puis s'échappe à l'état gazeux.

Le produit de la réaction est coloré en jaune et donne, après quelques rectifications, un liquide bouillant entre 140-142 degrés et possédant l'odeur du bromal.

La réaction se passe d'après l'équation suivante :

$$C^2H^4O + 2Br^2 = C^2H^2Br^2O + 2HBr$$

L'aldéhyde bibromée se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur.

Si l'on a employé, pour la dissolution de 1 molécule d'aldéhyde bibromée, 1 molécule d'eau, il se forme une masse cristalline composée d'hydrate d'aldéhyde bibromée :

$$C^2H^2Br^2O + H^2O$$

Les alcalis décomposent l'aldéhyde bibromée ; mais il ne se forme pas du bromure de méthylène, comme on pouvait s'y attendre, en présence de l'analogie qu'offre l'aldéhyde bibromée avec le bromal.

L'auteur espère pouvoir présenter bientôt, à la Société chimique de Berlin, une étude sur les produits de décomposition de l'aldéhyde bibromée au moyen des alcalis.

L'acide cyanhydrique se combine très-facilement à l'aldéhyde bibromée.

Il en résulte un produit d'addition :

$$C^2H^2Br^2O + HCn$$

qui se présente sous la forme d'une huile épaisse, facilement décomposable par les alcalis avec dégagement d'acide cyanhydrique. L'acide chlorhydrique concentré transforme cette combinaison en acide lactique bibromé :

$$C^3H^4Br^2O^3$$

L'aldéhyde bibromée agit d'une manière très-énergique sur la peau.

Aldéhyde tribromée ou bromal C^2HBr^3O. — Lorsqu'on fait agir 3 molécules de brome sur 2 molécule d'aldéhyde, on obtient un produit coloré en brun et distillant entre 160-180 degrés.

Ce composé n'est autre que le bromal qui forme avec l'eau une combinaison cristalline.

Le bromal se combine, comme l'aldéhyde bibromée, à l'acide cyanhydrique pour former le cyanhydrate de bromal :

$$C^2HBrO^3 + HCN$$

Ce composé se transforme sous l'influence de l'acide chlorhydrique en acide lactique tribromé, lequel se présente sous la forme d'un liquide épais, possédant une saveur douce.

L'auteur se propose de poursuivre cette étude.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1499 et suiv.)

Action des agents réducteurs sur la benzonitraniline et la benzonitrotoluidine.

Par M. Chichester-A. Bell.

L'auteur a cherché à préparer, par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique sur la benzonitraniline, une base correspondant à la formule :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^{4''} \\ C^7H^{5'''} \\ H \end{matrix}\right\} N^2$$

Cette combinaison serait dans la série du benzol ce que l'éthényldiamidotoluol et l'éthényldiamidoxylol sont dans les séries homologues. Cette recherche est restée sans résultat, car la nitraniline se transforme, sous l'influence du sulfhydrate d'ammoniaque, en phénylène-diamine, tandis que le groupe benzolique n'est pas attaqué.

L'auteur a usé d'agents réducteurs plus énergiques sans arriver à un meilleur résultat.

L'action des agents réducteurs paraît être la même sur la benzonitrotoluidine.

La benzonitrotoluidine se prépare par l'action du chlorure de benzoyle sur la nitrotoluidine. On obtient un mélange de benzonitrotoluidine et de chlorhydrate de nitrotoluidine; ce dernier composé étant soluble dans l'eau, on traite le produit de la réaction avec de l'eau bouillante, on filtre et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool. La benzonitrotoluidine se présente sous la forme de cristaux prismatiques, fondant à 172 degrés. Elle est insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool à froid, facilement dans l'alcool bouillant.

La benzonitrotoluidine est une base faible, l'acide sulfurique la dissout à froid sans s'y combiner; il la décompose à chaud et il se forme de l'acide benzoïque.

Les alcalis en solution alcoolique décomposent facilement la benzonitrotoluidine. Sous l'influence des agents réducteurs puissants, elle se transforme en toluylène-diamine et en acide benzoïque.

On peut conclure, de cette étude, que dans les dérivés benzoliques de la métanitraniline (fondant à 110 degrés) et de la métanitrotoluidine (fondant à 77°.5) le groupe acide n'est pas réductible.

Le groupe monoatomique $(C^7H^5O)'$ devant se transformer, par la réduction, en groupe triatomique $(C^7H^5)'''$ doit être lié à 2 atomes d'azote. Or, cette condition ne peut être remplie que si les deux groupes amides occupent dans la molécule des positions voisines, comme cela doit être le cas pour une des trois diamines admises par la théorie.

MM. Hübner, Retschy et Stover ont montré dernièrement qu'il se forme par la réduction de la benzonitraniline (obtenue au moyen de la nitraniline fondant à 146 degrés) une base possédant la formule :

$$C^{13}H^{10}N^2 = \left.\begin{cases} C^6H^{4''} \\ C^7H^{5'''} \\ H \end{cases}\right\} N^2$$

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1504 et suiv.)

Produits d'oxydation de l'alcool isobutylique.

Par M. Ernest Schmidt.

Quoique les recherches de M. Krœmer semblent, à première vue, résoudre la question de savoir si l'acétone appartient aux produits d'oxydation normaux de l'alcool isobutylique ou non, l'auteur n'a pas jugé opportun d'interrompre une série de recherches entreprises avec M. R. Münde sur ce même sujet.

Les auteurs ont cherché d'abord à se procurer de l'alcool isobutylique complétement pur et, en particulier, exempt d'alcool isopropylique.

La fabrique Kahlbaum livre au commerce un alcool isobutylique, déjà si pur qu'il distille presque entièrement de 107-109 degrés. Cet alcool rectifié distille à 108 degrés et a été reconnu complétement pur par une analyse et une détermination de la densité de vapeurs.

Lorsqu'on oxyde l'alcool isobutylique au moyen de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse, les produits d'oxydation sont qualitativement les mêmes, soit qu'on opère à une température supérieure à 80-90 degrés, soit qu'on opère à une température plus basse; les résultats quantitatifs sont, par contre, différents. Dans les deux cas, on obtient de l'acide isobutyrique, de l'acide acétique, de l'acide carbonique, de l'eau, de l'acétone, de l'aldéhyde isobutylique et de l'isobutyrate d'isobutyle.

En opérant à une température élevée, on obtient une moins grande quantité d'acide carbonique, d'acide acétique, d'acétone et d'isobutyrate d'isobutyle.

Pour séparer tous ces composés, on distille le produit de la réaction avec du lait de chaux, qui détermine l'élimination des acides isobutyrique et acétique; on rend la solution neutre; elle se sépare en une couche éthérée et en une solution plus lourde qui renferme l'acétone et l'aldéhyde isobutylique qu'on retire par distillation au bain-marie.

La solution éthérée consiste, pour la majeure partie du moins, en isobutyrate d'isobutyle; elle renferme également de l'acétone, de l'aldéhyde isobutylique et de l'alcool isobutylique.

Les auteurs ont retiré de ce mélange (ils ont opéré sur 2k.500 d'alcool isobutylique) environ 50 grammes d'un liquide distillant de 53-59 degrés et qu'ils ont reconnu être de l'acétone.

En traitant l'acétone par de l'hydrogène naissant, on obtient de l'alcool isopropylique.

Les auteurs se sont proposé également de résoudre la question de savoir si l'acétone se forme directement au moyen de l'alcool isobutylique ou si c'est un produit de décomposition de l'acide isobutyrique formé au moyen de cet alcool.

M. Krœmer suppose que l'acétone se forme au moyen de l'alcool d'après l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}CH - CH^2OH + 4O = \left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}CO + CO^2 + 2H^2O$$

Il paraît plus probable à l'auteur que l'acétone prend naissance, en totalité ou en partie, aux dépens de l'acide isobutyrique qui se forme par l'oxydation, d'autant plus que, comme l'a montré dernièrement M. Popoff, l'acétone prend naissance lorsqu'on chauffe, sous pression dans un tube fermé, de l'acide isobutyrique avec un mélange oxydant. Un excès d'oxydant le transforme totalement en acide acétique et en acide carbonique.

L'auteur a provoqué également cette transformation par une oxydation à la pression ordinaire.

Ceci prouve que la production des différents composés provenant de l'oxydation de l'alcool isobutylique se fait de telle manière que l'acide isobutyrique prend d'abord naissance, puisqu'il se forme, au moyen de celui-ci, de l'acétone, de l'acide carbonique et de l'eau, d'après les équations suivantes :

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}\underbrace{CH^3\ CH^3}\\ CH\\ CH^2OH\end{matrix}\right\} + O^2 = H^2O + \left\{\begin{matrix}\underbrace{CH^3\ CH^3}\\ CH\\ COOH\end{matrix}\right.$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}\underbrace{CH^3\ CH^3}\\ CH\\ COOH\end{matrix}\right\} + O^2 = H^2O + CO^2 + \left\{\begin{matrix}\underbrace{CH^3\ CH^3}\\ CO\end{matrix}\right.$$

$$\text{III.}\quad \left.\begin{matrix}CH^3\\ CO\\ CH^3\end{matrix}\right\} + O^4 = H^2O + CO^2 + \left\{\begin{matrix}CH^3\\ COOH\end{matrix}\right.$$

Si ce mémoire ne prouve pas la décomposition directe de l'alcool isobutylique en acétone, en acide carbonique et en eau, il n'en reste pas moins vérifié qu'une quantité importante d'acétone se forme aux dépens de l'acide isobutyrique.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1361 et suiv.)

Nouveau procédé pour la préparation des matières colorantes bleues directement solubles dans l'eau.

Ce procédé comprend deux opérations distinctes :

Dans la première on prépare les combinaisons sulfoconjuguées des monamines secondaires aromatiques ou des monamines tertiaires mixtes, c'est-à-dire à la fois aromatiques et alcooliques.

Dans la seconde on transforme les combinaisons sulfoconjuguées, obtenues, en matières colorantes bleues.

Les monamines secondaires aromatiques dont les sulfodérivés peuvent être transformés en bleus plus ou moins violets ou plus ou moins verts sont :

La diphénylamine, la ditoluylamine β, les phényltoluylamines α et β, les mélanges en proportions diverses de ces différentes monamines secondaires avec la ditoluylamine α.

Les monamines tertiaires mixtes sont :

La méthyldiphénylamine, l'éthyldiphénylamine, la méthylditoluylamine β, les méthylphényltoluylamines α et β et enfin les mélanges de ces monamines tertiaires avec les monamines secondaires aromatiques précédemment citées.

Préparation des combinaisons sulfoconjuguées.

Cette préparation ne présente aucune difficulté. Elle s'effectue en maintenant plusieurs heures à une température qui varie suivant la monamine employée, mais toujours comprise entre 100 et 160 degrés, une molécule de cette monamine avec une, deux, trois, quatre molécules d'acide sulfurique à 66 degrés.

Par exemple la monosulfométhyldiphénylamine s'obtient facilement en chauffant trois ou quatre heures vers 130 degrés deux parties en poids de méthyldiphénylamine avec une partie en poids d'acide sulfurique à 66 degrés.

Le dérivé sulfurique correspondant de la diphénylamine exige pour sa préparation un temps plus long, dix heures environ, et une température plus élevée.

Préparation des matières colorantes bleues.

Les dérivés sulfoconjugués des monamines aromatiques, secondaires ou tertiaires mixtes énumérées ci-dessus se transforment en matières colorantes bleues solubles dans l'eau, lorsqu'on les chauffe avec de l'acide oxalique à une température comprise entre 110 et 125 degrés. La réaction exige un temps assez long pour être complète.

Ainsi avec les méthyldiphénylamines sulfuriques voici comment il convient d'opérer.

On chauffe dans une bassine émaillée pendant vingt-quatre heures :

Méthyldiphénylamine sulfurique.	1 partie.
Acide oxalique cristallisé.......	2 —

et l'on a soin que la température se maintienne aux environs de 120 degrés. Dès qu'elle a atteint 112 degrés la réaction commence, une coloration verte qui passe rapidement au bleu se manifeste. Au bout de vingt-quatre heures la masse tout entière est d'un beau bleu mordoré soluble dans l'eau et pouvant servir directement à la teinture. On peut aussi le purifier par un des procédés déjà connus dans l'industrie et employer pour la purification des bleus de rosaniline solubles.

Il est évident qu'au lieu de préparer et de purifier d'abord comme il vient d'être dit les dérivés sulfuriques des monamines secondaires aromatiques et tertiaires mixtes, pour faire réagir ensuite sur ces dérivés l'acide oxalique, on peut immédiatement faire réagir le mélange des acides sulfurique et oxalique, dans des proportions convenables, sur les monamines secondaires ou tertiaires indiquées. On obtient ainsi des bleus identiques aux précédents, bien que moins purs.

Ainsi, en chauffant pendant vingt-quatre heures à une température comprise entre 112 et 120 degrés :

Méthyldiphénylamine.........	2 parties.
Acide oxalique...............	4 —
Acide sulfurique à 66 degrés.	1 —

on obtient au bout du temps indiqué un beau bleu soluble dans l'eau. De Laire.

Dosage du tannin.

Par MM. A. Muntz et Ramspacher.

La détermination exacte du tannin a une importance considérable, et l'on a souvent eu à regretter qu'il n'existât aucun procédé permettant de déterminer, avec une certitude absolue, l'une des matières premières d'une grande industrie. En effet, les méthodes actuellement en usage donnent des résultats plus ou moins incertains, le tannin se trouvant toujours mélangé avec des matières qui peuvent prendre part à la réaction ou la masquer. L'un de nous a montré que celui des procédés qui, au premier abord, paraît le plus rigoureux, et

qui consiste à fixer le tannin sur de la peau qu'on pèse avant et après l'absorption, n'est pas susceptible d'application, les chances d'erreur étant beaucoup trop considérables.

La méthode que nous proposons donne directement en poids la quantité de tannin, quelque complexe que soit le milieu dans lequel il se trouve.

Une solution de tannin, filtrée par pression ou aspiration à travers un morceau de peau, lui abandonne tout son tannin; la totalité des autres matières dissoutes traverse le tissu animal. Nous nous sommes assurés, par des expériences directes, que les matières qui peuvent accompagner le tannin, telles que les matières sucrées, gommeuses, etc., ainsi que les sels à acides organiques de la potasse, de la chaux, de la magnésie, ne sont pas retenues par la peau.

En évaporant à sec des quantités égales de solution non filtrée et de solution filtrée et retranchant le poids du second résidu du poids du premier, on a le poids exact de la matière tannante absorbable par la peau.

Voici une application au dosage du tannin dans une écorce de chêne : 50 grammes d'écorce, broyée au moulin à café, ont été placés dans une allonge; on a épuisé avec de l'eau chaude, de manière à recueillir 250 centimètres cubes de liquide; le tan a été alors complétement épuisé. Un morceau de peau épilée, ramollie dans l'eau, a été tendu sur un petit tambour en zinc, d'environ $0^{m}.06$ de diamètre, et attaché au moyen d'un fil de cuivre. La face opposée du tambour porte sur un fond muni d'un tube auquel on adapte un tube de caoutchouc de $1^{m}.5$ à 2 mètres de longueur et terminé par un entonnoir. On a versé la solution de tannin par l'entonnoir, de manière à en remplir tout l'appareil. Sous la pression de la colonne de liquide, la filtration s'est opérée; on a rejeté les 4 ou 5 premiers centimètres cubes qui sont formés par une eau albumineuse chassée de la peau par déplacement. Après avoir recueilli par cette filtration une certaine quantité de liquide, on a évaporé 25 centimètres cubes de la solution filtrée et autant de la solution primitive, on a desséché à 100 degrés; on a obtenu :

Poids du tannin et de la matière étrangère	$0^{gr}.465$
Poids de la matière étrangère	$0^{gr}.175$
D'où poids du tannin contenu dans 25 centimètres cubes de la solution.	$0^{gr}.290$

On en déduit, par un calcul très-simple, que 100 d'écorce contenaient 5.80 de tannin.

Ce procédé s'applique à toutes les matières tannantes sans restriction. Nous l'avons simplifié, pour pouvoir le mettre entre les mains des industriels en remplaçant l'évaporation à sec par la prise des densités des liquides, filtré et non filtré, au moyen de densimètres appropriés. Nous exposerons cette modification dans une prochaine note.

Influence de la présence de l'azote dans la fibre textile sur la fixation directe des couleurs de l'aniline.

Par M. E. Jacquemin,

Professeur de chimie à l'École supérieure de pharmacie de Nancy.

Si la laine et la soie se teignent directement en couleurs d'aniline, sans qu'il soit nécessaire de passer par le mordançage, il n'en est pas de même du coton et de toute fibre textile d'origine végétale, qui ne sauraient s'unir aux matières colorantes sans l'intermédiaire des mordants.

On attribue cette manière d'être si différente de la laine et de la soie à la présence de l'azote dans les molécules qui composent ces fibres d'origine animale. Cette explication est traduite dans le langage usuel par l'expression d'animaliser le coton, pour indiquer qu'on lui a procuré, à l'aide de l'albumine, la propriété de s'unir à la fuchsine. Mais en réalité cette opinion, que l'on s'est donnée, ressemble plus à l'expression d'un fait pratique qu'à une démonstration sérieuse. Pour que démonstration il y ait, il faut partir du coton, introduire de l'azote dans sa molécule, et parvenir ensuite à teindre sans recourir à des intermédiaires.

Il résulte de mes expériences que l'opinion générale ne manque pas d'une certaine justesse.

J'ai, en effet, constaté que la pyroxyline, ou coton dans lequel l'azote a pénétré par l'action du mélange sulfurico-nitrique, se teint directement dans des dissolutions chaudes de fuchsine ou de bleu d'aniline, comme le font la laine et la soie. Le fulmi-coton en s'unissant à ces matières colorantes artificielles ne perd rien de son extrême combustibilité.

En présentant ce résultat, je n'ai pas d'autre intention que de faire connaître une expérience de cours propre à servir de démonstration. Il est peu probable que l'on puisse tirer des applications de ce fait, parce que le coton, après passage en collodion qui servirait d'intermédiaire et absorberait ensuite la couleur, deviendrait plus facilement combustible et donnerait des tissus dont l'usage offrirait quelque danger. Toutefois cet inconvénient serait infiniment réduit, si les fils de coton ainsi teints entraient simplement dans la contexture des tissus mixtes, désignés sous le nom d'articles de Roubaix ou de Sainte-Marie-aux-Mines.

Il me reste à faire remarquer que la présence de l'azote dans un corps organique n'entraîne nullement d'une manière absolue la propriété de s'unir aux matières colorantes artificielles. Ainsi je ne suis pas parvenu à teindre de l'oxamide dans un bain de fuchsine porté à la température de 80 degrés, et cependant l'oxamide n'est pas un composé saturé et insensible aux actions chimiques, puisque M. Williamson a pu réaliser sa combinaison avec le bioxyde de mercure.

J'aurai l'honneur de rendre compte des tentatives que je poursuis dans le but de reconnaître la part d'influence que peut apporter à ces phénomènes l'état moléculaire de l'azote, ou le mode de groupement des parties qui constituent la molécule.

Le Président de la République,

Sur le rapport du Ministre de l'agriculture et du commerce;

Vu l'avis du Conseil de l'ordre de la Légion d'honneur, en date du 4 janvier 1875,

Décrète :

Article 1er. — M. Chevreul (Michel-Eugène), membre de l'Institut, directeur du Muséum d'histoire naturelle, président du Comité consultatif des arts et manufactures, est promu à la dignité de grand-croix dans l'ordre national de la Légion d'honneur (grand officier du 12 août 1865).

Art. 2. — Le Ministre de l'agriculture et du commerce, et le grand chancelier de la Légion d'honneur, sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent décret.

Fait à Paris, le 5 janvier 1875. Maréchal MAC-MAHON,
Duc de Magenta.

Par le Président de la République :
Le Ministre de l'agriculture et du commerce,
L. Grivart. (*Journal officiel* du 6 janvier 1875.)

C'est sans doute comme ancien fabricant breveté de bougies stéariques que M. Chevreul reçoit cette récompense, puisque c'est le ministre de l'épicerie et des denrées coloniales qui la lui offre, mais, comme l'a écrit Mme Louise Colet, en 1842 :

De nous un hochet se rend maître;
Que d'exemples en feraient foi!

et M. Chevreul n'en aura pas moins *fondu de joie,* comme écrivait M. Salvandy (1) à Louis-Philippe en parlant de M. Le Verrier qu'il venait de nommer officier de la Légion d'honneur. La croix donnée à M. Chevreul a aussi « produit le meilleur effet dans le public. »

Voilà donc deux chimistes grand-croix de la Légion d'honneur! M. Dumas fut promu à

---

(1) Extrait de la lettre de M. Salvandy : « J'ose faire une demande au Roi au sujet de M. Le Verrier, l'admirable *inventeur* de planètes, dont le *cœur fond de joie* et de reconnaissance sur cette croix d'officier qui a produit, Sire, le meilleur effet dans le public, etc., etc. » (Voir *Revue scientifique Quesneville*, mars 1848, p. 403. et *Revue rétrospective* de feu Taschereau.)

soixante-trois ans, le 14 août 1863, par M. Duruy (1), qui n'était ministre de l'instruction publique que depuis le 23 juin 1863. Quant à la dignité, elle ne fut pas plus de quinze jours vacante et M. Dumas ne la laissa pas moisir.

M. Chevreul, le second en date, n'arrive qu'à quatre-vingt-neuf ans, onze ans après M. Dumas. Après ces oublis ou ces injustices, *fondez donc de joie*, quand un ministre sans compétence vous octroie une récompense, parce que cela « *produira le meilleur effet dans le public.* »

CORRESPONDANCE.

Biébrich, 17 décembre 1874.

Monsieur le Docteur QUESNEVILLE, *à Paris.*

Dans la livraison 396 du *Moniteur scientifique* qui vient de nous parvenir, nous lisons une note d'après laquelle nous sommes indiqués comme employant le nitrate de méthyle pour la fabrication du vert. C'est une erreur. Depuis le sinistre occasionné par l'explosion de ce produit à l'usine des *Harzer Wertre* à Rübeland, explosion dont le malheureux Chapman fut la victime, nous avons complétement abandonné ce produit et nous n'y reviendrons jamais, même au risque d'être supplanté par ceux qui vont encore employer ce corps si dangereux.

Nous vous prions de bien vouloir insérer cette note dans le prochain numéro du *Moniteur scientifique* et de nous inscrire à nouveau pour l'année 1875. KALLE et COMP.

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Traité des maladies du cœur; par M. A. FRIEDREICH, professeur à l'Université de Heidelberg. Traduit de l'allemand, sur la 2e édition, par MM. les docteurs LORBER et DOYON. — 1 vol. in-8°, de 592 pages. — Prix : 9 francs. — Chez M. ADRIEN DELAHAYE, place de l'École-de-Médecine.

Voici la lettre que M. Friedreich met en tête de ce livre :

« J'ai accepté avec plaisir l'offre de MM. les docteurs Lorber et Doyon, de traduire en langue française mon *Traité des maladies du cœur*, bien que la littérature médicale de la France ne manque ni d'ouvrages, ni de monographies remarquables sur cette partie de la médecine.

« Il existe, sans doute, sur certains points, des divergences entre la manière de voir des médecins français et allemands. J'espère que cette traduction contribuera à faire de plus en plus disparaître ces différences et à établir l'accord et l'unité des points de vue. Le lecteur voudra bien reconnaître que j'ai consciencieusement pris en considération tous les travaux publiés en France, en écrivant mon ouvrage, et que, en toute occasion, j'ai rendu justice aux efforts faits par les médecins étrangers. »

Éléments de thérapeutique et de pharmacologie; par M. A. RABUTEAU, docteur en médecine, licencié ès sciences physiques et ès sciences naturelles, lauréat de l'Institut de France (prix de thérapeutique), membre de la Société de biologie. — 1 vol. petit in-8°, de 1173 pages. — 2e édition, revue et considérablement augmentée. — Prix : 14 francs. — Chez M. LAUWEREYNS, libraire-éditeur, rue Casimir-Delavigne, 2, à Paris.

Lorsque parut, au milieu de l'année 1872, la première édition de ce livre remarquable, nous prédîmes à l'auteur un succès prompt et on voit que nous ne nous ne nous étions pas trompé, puique, à deux années de distance, voilà plus de 1,500 exemplaires écoulés et une nouvelle édition nécessaire. Ce succès s'explique parfaitement : le livre est bon, complet, commode, et fait par un savant ardent, passionné pour le progrès qu'il cherche même, dit-on, avec trop de précipitation.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1er septembre 1863, et *Dictionnaire des contemporains.*

Cette nouvelle édition, mise au courant de tous les produits nouveaux de la thérapeutique, nous lui prédisons un autre succès : c'est sa traduction en espagnol, portugais et italien, car c'est bien là le livre qu'il faut au médecin.

Éléments de toxicologie et de médecine légale, appliqués à l'empoisonnement ; par M. A. RABUTEAU.

Ce nouvel ouvrage de l'auteur, conçu sur le même plan, est le complément indispensable du précédent. Paru seulement vers la fin de 1873, il est déjà en partie épuisé, et cependant la nature des matières qu'il traite n'en rend pas le besoin aussi pressant aux médecins.

Les *Éléments de toxicologie* forment un volume in-12, de 918 pages, dont le prix est de 10 francs. Attendons-nous à voir la prochaine édition conforme, pour le format et le nombre de matières, à celui des *Éléments de thérapeutique.* — En vente chez le même éditeur.

Les publications de la librairie de C. REINWALD et COMP. se recommandent spécialement par l'à-propos et l'importance du sujet qu'elles traitent. Les questions de l'évolution et de la transformation des êtres occupent fortement depuis quelques années nos voisins d'outre-Manche et d'outre-Rhin, et elles ont donné lieu à des productions scientifiques de première importance, productions que les publications de la librairie C. Reinwald ont l'avantage de nous faire connaître en langue française. En effet, on trouve dans le Catalogue de cette maison les œuvres complètes de Charles Darwin, traduites en français, à commencer de l'*Origine des Espèces* et du premier *Voyage d'un naturaliste à bord du* BEAGLE, jusqu'à son dernier livre sur l'*Expression des émotions chez l'Homme et les Animaux*, lequel est orné de gravures sur bois et de dix photographies.

L'ouvrage de Gegenbaur, *Manuel d'Anatomie comparée,* traduit en français sous la direction du professeur Carl Vogt, donne à la théorie darwinienne une consécration scientifique en poursuivant pas à pas les lois de l'évolution dans la série zoologique des êtres. C'est un livre d'un mérite incomparable; aussi la présence de son auteur, le professeur Gegenbaur, a déjà fait le point d'attraction pour la jeunesse studieuse de plus d'une Université allemande.

Le livre d'Ernest Haeckel, *Sur la création des Êtres organisés d'après les lois naturelles,* vient également d'être publié par cette librairie dans une excellente traduction que nous devons au docteur Ch. Letourneau. Ce livre n'est pas seulement célèbre au delà du Rhin, où il a eu six éditions subséquentes, mais il est connu au dehors par plusieurs traductions en langues étrangères. Il ne pouvait donc pas manquer de faire partie de la série d'ouvrages sur le Transformisme publiée par la librairie Reinwald. Quelle que soit l'opinion ou le sentiment du lecteur, qu'il soit opposé à l'idée de l'évolution ou qu'il en soit un adepte, ce livre aura le mérite de le fasciner, et, une fois commencée, de le forcer d'en achever la lecture jusqu'au bout, tellement elle est attrayante et instructive.

En étudiant ces divers ouvrages, on se demande si les succès remportés par l'Allemagne dans les derniers temps n'ont pas une connexion intime avec les enseignements philosophiques, que des livres tels que ceux de Haeckel, de Gegenbaur, de Vogt, de Büchner et autres ont fait pénétrer dans les couches éclairées de la nation allemande !

En tout cas, il est indispensable pour nous autres Français de connaître ces ouvrages, car il n'est permis à aucun homme instruit d'ignorer aujourd'hui ce que c'est que le Darwinisme, le Transformisme et la Théorie d'évolution des êtres.

Erratum.

Page 25, ligne 29, *au lieu de* : Laussedat, *lisez* : Lissajous, et supprimez : « Mais on a voulu, etc., jusqu'à astronomie. » Cette dernière phrase ne pouvant s'appliquer qu'à M. Laussedat.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

50046 PARIS. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

E L'ACI

M. BOI

Cér

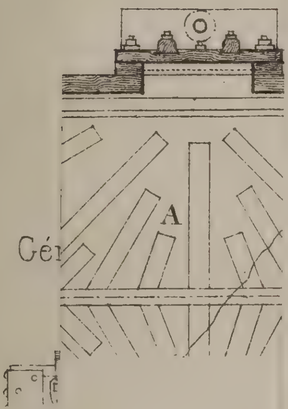
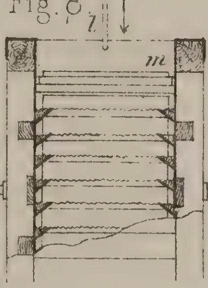
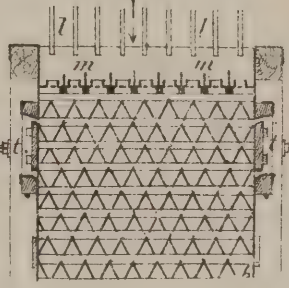


Fig. 8



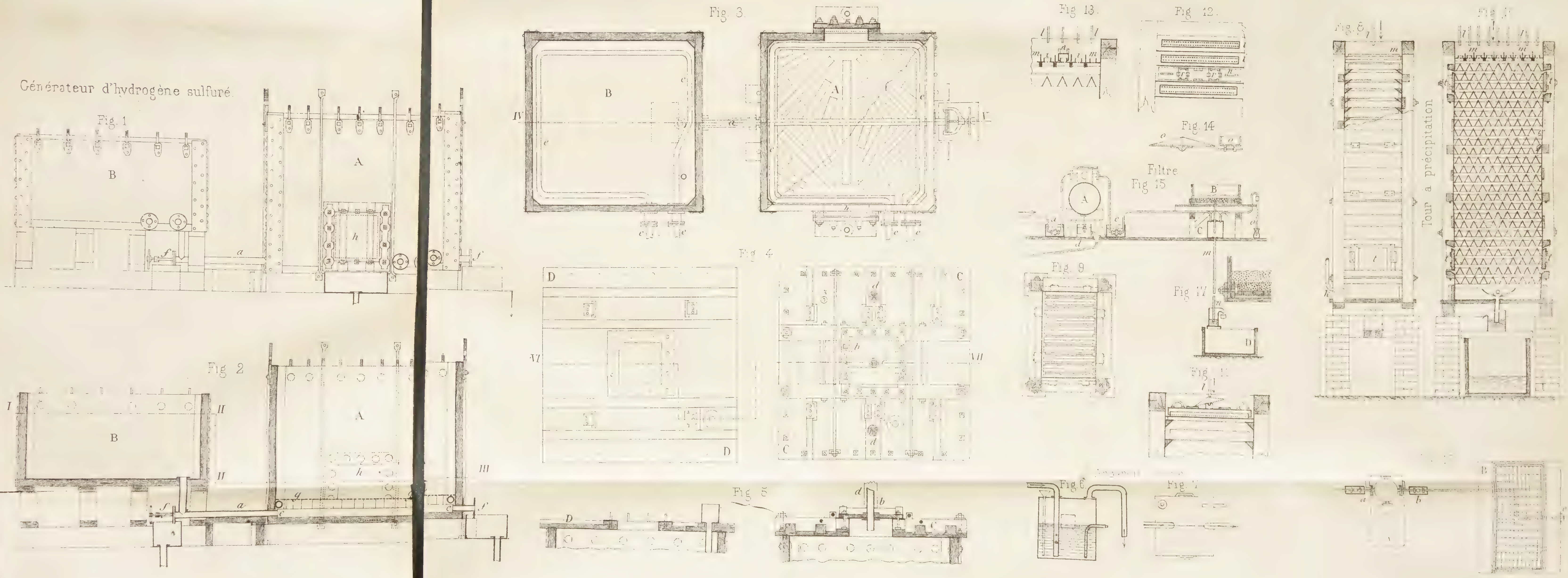
itation

Fig. 10.



APPAREILS POUR LA PURIFICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE ARSÈNIFÈRE

PAR M. BODE.



Moniteur Scientifique

JANVIER 1875.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE. 97

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

398e Livraison. FÉVRIER. Année 1875.

Avis aux Abonnés.

Nous prions nos Abonnés de la France et de l'Étranger de vouloir bien renouveler leur abonnement pour 1875, ou de nous faire savoir qu'ils se refusent de continuer, en nous renvoyant le numéro à notre adresse, avec *leur nom*, et affranchi d'un timbre de 25 centimes. Dr QUESNEVILLE.

SOMMAIRE.

Pages

Le rubis de cuivre et les verres qui s'y rattachent; par M. Paul Ebell 99

Sur les rapports de fluorescence entre le chrysène et le pyrène; par M. Henri Morton 132

Sur l'action des acides organiques et de leurs anhydrides sur les alcaloïdes naturels; par M. C.-R. Alder Wright 139

Revue des méthodes d'analyse des produits industriels; par M. A.-Gabriel Pouchet 148

Titrage et essais des soudes et sels de soude 148

Les produits chimiques à l'Exposition universelle de Vienne; par M. E. Kopp (suite) 158

Sections III et IV. — Industrie des corps gras et produits de la distillation en vases clos 158

Académie des sciences 169

SÉANCE DU 4 JANVIER 1875. — Nomination de M. Pàris comme vice-président pour l'année 1875. — Situation de l'Académie au 1er janvier. — État des publications. — Installation de M. du Moncel. — Résistances des protozoaires aux divers agents de pansement généralement employés en chirurgie ; par M. Demarquay. — Décomposition et conservation des bois ; par M. Paulet. — Germination de l'orge Chevallier ; par A. Leclerc. — Nouvelles du Phylloxera. — Candidatures. — Remercîments. — Corpuscules aériens et matières salines dans la neige ; par M. Tissandier. — Recherches sur le suc gastrique ; par M. Rabuteau. — M. Hermann, etc., etc. 169

SÉANCE DU 11 JANVIER. — Election de M. Broch, comme correspondant dans la section de mécanique. — Rapport de M. Gosselin sur un travail de M. Alph. Guérin, intitulé : *Du rôle pathogénique des ferments dans les maladies chirurgicales ; nouvelle mé-*

Pages
thode de traitement des amputés. — M. Bouillaud. — M. Ollier. — Mémoire de M. Bouloumié. — Action de l'oxygène électrolytique sur l'alcool vinique; par M. A. Renard. — Nouveaux remercîments à l'Académie. — Sur le pouvoir rotatoire spécifique de la mannite; par M. G. Bouchardat. — Habitudes d'un serpent de la Cochinchine; par M. A. Morice, etc., etc........ 173
Séance du 18 Janvier. — Des températures au-dessous d'un sol gazonné ou dénudé pendant les derniers froids; par MM. Becquerel. — Sur un projet de communication entre la France et l'Angleterre; par M. de Lesseps. — Réclamation de M. Dupuy de Lôme. — Description d'une nouvelle boussole qui peut être utilisée sur la surface des liquides et donner l'heure par le soleil; par M. E. Duchemin. — Mort de M. d'Omalius d'Halloy. — Le *Doryphora* (mouche des pommes de terre). — Sur l'ammoniaque de l'atmosphère; par M. A. Schlœsing. — Sur la fonction des champignons; par M. Müntz, etc., etc........ 177
Faits divers........ 181
Remarques sur quelques propriétés du nitrate de méthyle; par M. Charles Girard. — Dosage du cuivre à l'état de sulfocyanure; par M. A. Ferent. — Fabrication des stucs; par M. Ed. Landrin. — Procédé pour reconnaître la présence du chlore, du brome et de l'iode dans les matières organiques; par M. F. Beilstein. — Impuretés et falsifications du violet d'aniline; par M. F. Springmuhl. — Vernis limpide et flexible pouvant servir aux apprêts des tissus; par M. C. Puscher. — Réaction de la narcéine; par M. A. Vogel. — Vernis pour bois. — Procédé pour fixer le cuir sur le métal. — Papier à calquer........ 181
Chimie apppliquée à la physiologie, à la pathologie et à l'hygiène; par E.-Arm. Gautier........ 187
Compte-rendu; par M. Mathias Duval, agrégé de la Faculté de médecine........ 187
Autres publications nouvelles........ 191
Traité d'analyse chimique, à l'aide de liqueurs titrées; par M. le docteur Frédéric Mohr. — Éléments de toxicologie et de médecine légale, appliqués à l'empoisonnement; par M. A. Rabuteau. — Dictionnaire de chimie pure et appliquée, etc.; par M. Ad. Wurtz. — Traité complet de l'acide phénique appliqué à la médecine; par M. le docteur Déclat. — Traité pratique des maladies des reins; par M. S. Rosenstein. — Dictionnaire des altérations et falsifications des substances alimentaires médicamenteuses et commerciales avec l'indication des moyens de les reconnaître; par M. A. Chevallier. — Traité des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille; par MM. P. Bolley et E. Kopp........ 191
Avis. — Collaboration de M. Alfred Naquet........ 192

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Chimie appliquée à la physiologie, à la pathologie et à l'hygiène, avec les analyses et les méthodes de recherches les plus nouvelles; par M. E.-J. Armand Gautier, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, directeur adjoint du laboratoire de chimie pathologique, docteur ès sciences, lauréat de l'Institut. — 2 volumes in-8° de 600 pages chacun, avec 80 figures dans le texte et un tableau chromolithographié représentant l'analyse spectrale du sang. — Prix : 18 francs. — Librairie Savy, 24, rue Hautefeuille.

Office pour demander des brevets en France et à l'étranger. — Projets et installations d'Usine. — Bureaux et ateliers de dessins et gravures. — Consultations en matière de brevets. — Par A. Leblanc et Pagés, Ingénieurs civils, rue Sainte-Appoline, n° 2, à Paris.

LE RUBIS DE CUIVRE ET LES VERRES QUI S'Y RATTACHENT.

Par M. Paul Ebell.

A la fin du Mémoire publié, en 1871, par Max Muller, sur la coloration du verre en rouge par l'or (1), l'auteur indique l'hypothèse si rationnelle que le verre a le pouvoir de dissoudre les métaux à l'état pur, et que le verre de rubis n'est autre chose qu'une solution solidifiée d'or métallique dans du verre. Quant à la nature intime de ce verre, est-il dit plus loin dans le même travail, on ne saurait en dire rien de définitif avant qu'on ait fait l'étude approfondie d'un sujet très-voisin, qui est la coloration rouge du verre par le cuivre.

L'exposé qui suit comprend, en même temps que quelques notices supplémentaires sur le verre d'or, les résultats de recherches sur la coloration du verre par le cuivre et par l'argent, ainsi que sur quelques phénomènes que présentent les verres contenant du plomb ; ces résultats confirment en tous points l'hypothèse énoncée ci-dessus.

Le verre d'or se présente essentiellement sous deux formes différentes : l'une plus homogène et uniformément transparente, l'autre dans laquelle l'or, très-divisé, se trouve à l'état de précipité ; la première seule a de l'importance pratique, la seconde est sans usage. Pour les verres de cuivre, il en est autrement. En outre du verre coloré en bleu par l'oxyde de cuivre, dont il ne sera pas question ici, on connaît, dans la pratique, trois sortes de verres colorés par le cuivre en rouge, savoir : le *rubis de cuivre*, qui correspond au rubis d'or (c'est ce beau verre rouge vif des vitraux d'église, etc.), l'*hématinone* et l'*aventurine*. Le verre d'or a été l'objet de recherches nombreuses ; les verres de cuivre, au contraire, bien que plus importants, ont été peu étudiés, et c'est le *rubis de cuivre* qui l'a été le moins.

Le travail le plus important sur la question est dû à de Pettenkofer (2). Mais cet auteur traite principalement de l'hématinone réinventée par lui ; il présente aussi quelques observations sur l'aventurine ; mais, sur le rubis, il ne fait que quelques remarques en passant.

Ainsi que de Pettenkofer l'a démontré, l'hématinone forme, immédiatement après la fusion, un flux rouge brun qui ne passe à l'état de verre rouge opaque, c'est-à-dire d'hématinone proprement dite, que par une opération subséquente consistant à le chauffer longtemps jusqu'à la température à laquelle le verre commence à se ramollir.

De même, — et cela était déjà connu auparavant, — l'aventurine passe également par deux états : le flux immédiat sans paillettes cristallines, et l'aventurine proprement dite, dans laquelle ces cristaux sont développés par une opération secondaire.

D'après de Pettenkofer, la formation de ces deux verres repose sur une cristallisation de silicate de sous-oxyde de cuivre (3), — comme on l'infère de sa dureté prise dans le sens minéralogique. Il admet ensuite que le verre fraîchement fondu représente l'état amorphe et l'hématinone ou l'aventurine formées, l'état cristallin. Pour ce qui est de la première proposition, en admettant l'existence du silicate de sous-oxyde de cuivre, les choses seraient compréhensibles ; mais il est difficile de soutenir la seconde hypothèse. En effet, en dehors de l'amorphe et du cristallin, il n'y a pas de troisième état, tandis qu'il existe un troisième verre de cuivre : le rubis transparent.

Si ces deux verres représentent, bruts, l'état amorphe et finis l'état cristallin, qu'est-ce alors que le rubis de cuivre ? Celui-ci aussi existe à deux états différents : il est incolore, ou coloré en rouge ; il ne renferme, cependant, aucune espèce de précipité.

De Pettenkofer fait là-dessus une remarque. La coloration du rubis de cuivre ne serait également, selon lui, que le passage du silicate de sous-oxyde de cuivre de l'état amorphe à

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, 1871, t. CCI, p. 147.

(2) *Mémoires de la Commission d'industrie scientifique de l'Académie de Bavière*, t. I, p. 123.

(3) M. Rose a aussi avancé qu'il serait possible que pendant la fusion il se formât du silicate de sous-oxyde de cuivre qui, à une température plus basse, se décomposerait et séparerait des cristaux de sous-oxyde. (Voyez plus loin, III. — *Le verre d'or.*)

l'état cristallisé; la couleur serait due à la séparation de cristaux de ce composé, mais ces cristaux seraient tellement petits qu'ils seraient imperceptibles même au microscope. Cette explication, donnée d'ailleurs en passant seulement, n'est pas très-acceptable. Pour n'être pas visibles dans une masse transparente, des cristaux n'ont pas besoin d'être d'une petitesse excessive, il suffit que leurs propriétés physiques et surtout optiques soient identiques avec celles de la masse. Or, les précipités dont il est question ici sont, comme le prouvent l'hématinone et l'aventurine, sous tous les rapports, différents de la masse dans laquelle ils sont disséminés : celle-ci est transparente et verte, ceux-là sont opaques et rouges. Ils ne peuvent donc pas être invisibles, même avec une petitesse extrême, car il faudrait pour cela qu'ils échappassent non-seulement à l'œil humain, mais aussi au rayon lumineux.

Donc, après l'explication de De Pettenkofer, la nature du rubis de cuivre reste complétement obscure, tandis que l'hématinone serait un précipité de cristaux microscopiques très-petits de silicate de cuivre, et l'aventurine un précipité de cristaux de même nature, mais un peu plus grands. Mais l'existence de ce composé est plus que douteuse; elle est, ainsi qu'on le fait ressortir dans le complément au Mémoire de Muller, à un haut degré invraisemblable, parce que les acides minéraux forts décomposent le sous-oxyde de cuivre en oxyde et en cuivre métallique, et qu'on ne voit pas pourquoi l'acide silicique en fusion ignée se comporterait autrement. On sait, de plus, que Wœhler a été conduit, par ses recherches sur l'aventurine, à une opinion qui s'écarte beaucoup de celle de De Pettenkofer, et que les cristaux, dans ce verre, sont pour lui simplement du cuivre métallique.

Fremy et Clémendot (1), dans leurs recherches, d'ailleurs peu concluantes, sur l'aventurine, s'appuient sur l'opinion de Wœhler. Hautefeuille (2), au contraire, cherche à démontrer que les cristaux, dans ce verre, ne peuvent pas être du cuivre métallique, parce qu'ils ne sont pas colorés en blanc par les sels de mercure. Selon lui, ces cristaux, que d'après ses expériences il ne regarde pas comme du cuivre métallique, sont du silicate de sous-oxyde de cuivre; il se range donc de l'opinion de De Pettenkofer, dont il ne paraît cependant pas avoir connu le travail. L'hématinone n'a pas été étudiée par tous ces observateurs.

Il est nécessaire de remarquer encore que, jusqu'alors, on n'avait pas obtenu de verre rouge par la fusion de la matière vitrifiable avec du sous-oxyde de cuivre. De Pettenkofer a employé, dans cette intention, des battitures de cuivre si riches en sous-oxyde que, broyées, elles donnaient une poudre rouge; il fit fondre cette poudre avec la composition vitrifiable dans une atmosphère ne contenant que de l'azote, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, en remuant continuellement la masse avec une baguette de cuivre; mais il n'obtint qu'un verre vert. Ce ne fut qu'en joignant à cette manière de procéder l'emploi d'agents réducteurs, comme le fer et le charbon, qu'il vit se former un flux rouge brun, c'est-à-dire de l'hématinone.

Comme on le voit, les recherches connues jusqu'à ce jour sur les verres colorés par le cuivre laissent encore des lacunes considérables, des contradictions et des obscurités; elles nous ont révélé des faits nombreux et importants, mais elles n'ont pas conduit à une théorie satisfaisante et décisive de la nature de ces produits. Et cela se comprend, car ici une bonne théorie n'est possible que par l'étude comparée des trois sortes de verres de cuivre, et on les a toujours étudiées séparément ou tout au plus deux ensemble.

Cette étude comparée doit non-seulement s'étendre aux trois sortes de verres colorés par le cuivre, considérées dans toutes leurs phases diverses, mais comprendre aussi tous les verres colorés analogues, notamment ceux colorés par l'argent et l'or. De plus, elle ne doit pas se borner aux seuls phénomènes chimiques, mais embrasser les faits de tout ordre que ces verres présentent. Telle est précisément la tâche que nous nous sommes proposée, et en vue de laquelle nous avons exécuté une série d'expériences. Un grand nombre de cas, qui n'ont qu'un rapport indirect avec le sujet, ont été réservés pour une étude ultérieure. Tels sont la coloration du verre par le charbon, restée jusqu'à présent à l'état d'énigme (3), les

(1) *Annales de chimie et de pharmacie*, t. XLV, p. 134.
(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, 1846, t. XCIX, p. 465.
(3) L'explication de Pelouze (réduction des sulfates dans le verre) n'est, au moins, pas générale; car les

verres mats et, en partie, aussi l'émail, ainsi que la chromaventurine et certains verres de cuivre fondus avec du borax (l'astralite de De Pettenkofer) dont les propriétés appartiennent à une catégorie de phénomènes entièrement différents.

I. — VERRES COLORÉS EN ROUGE PAR LE CUIVRE.

1. — Le rubis de cuivre considéré comme couleur de moufle.

Dans l'art de fabriquer le verre, il existe deux méthodes différentes pour préparer le rubis de cuivre : l'une par l'application au pinceau, comme dans la coloration par l'argent, l'autre par le doublage.

Dans la première, qui est rarement employée, la coloration est opérée sur des pièces toutes prêtes. On mêle ensemble de la cendre de cuivre, des battitures de fer, de l'ocre et de l'essence de térébenthine, de manière à former une bouillie fine que l'on applique avec un pinceau sur les endroits à colorer et que l'on y fixe par la cuisson dans le moufle. Une partie du composé cuprique pénètre dans le verre et lui communique une couleur vert foncé; le reste avec l'ocre demeure faiblement adhérent à la surface; il est enlevé par la brosse. Par cette opération, on ne fait que préparer la couleur de rubis, dont le développement n'a lieu que par une seconde opération qui consiste dans l'exposition à un feu réducteur dans le moufle contenant du charbon de bois.

Généralement, une première cuisson donne un rouge un peu sombre, et il est nécessaire de la répéter deux ou trois fois pour l'amener au ton véritable. On admet que la couleur ne peut se produire que sur du verre de potasse exempt de plomb et qu'on ne l'obtient pas sur le cristal de plomb contenant également de la potasse (1).

Un mode de coloration tout à fait analogue s'observe fréquemment dans les laboratoires chimiques lorsqu'on brûle des matières organiques avec de l'oxyde de cuivre. La couleur du verre est alors souvent très-marquée, et elle se montre dans la partie du tube où se trouve l'oxyde de cuivre et quelquefois à l'endroit où le verre est en contact avec la tournure de cuivre; mais souvent aussi la coloration ne se fait pas. Cette coloration accidentelle des tubes de verre nous offrit un moyen commode pour étudier les phénomènes de coloration au pinceau et au moufle, c'est-à-dire de la coloration du verre solide.

Les expériences, partout où le contraire n'est pas indiqué, ont été exécutées avec des tubes en verre fort, appelés *tubes à combustion*, et dans le fourneau à gaz, bien connu, qu'on emploie pour l'analyse des matières organiques; exceptionnellement, on a employé aussi le bec de Bunsen. Dans la grille à analyses organiques, la température peut être élevée jusqu'au ramollissement modéré du verre; sur le bec de Bunsen, cette température peut difficilement être atteinte.

Dans une première série d'expériences, on a employé un mélange d'oxyde de cuivre noir, de poudre de charbon de bois et d'argile, qu'on a trituré avec de l'essence de térébenthine jusqu'à le transformer en une boue, comme dans la pratique; l'argile sert à faire mieux adhérer le mélange sur le verre.

En rinçant les tubes avec cette préparation, on parvient facilement à en recouvrir uniformément leur surface intérieure; les tubes ainsi enduits furent séchés, puis chauffés longtemps dans la grille à gaz.

Ni au rouge sombre, ni au rouge blanc le plus intense, où déjà les tubes s'étaient courbés, il ne se produisit de coloration rouge. Il n'y en eut pas davantage lorsqu'on supprima l'argile, ni lorsque, pendant le chauffage, on faisait traverser les tubes par du gaz de l'éclairage ou de l'hydrogène. Il y eut simplement réduction de l'oxyde de cuivre, ce qui, une fois, produisit une couche métallique sur le verre. Des tubes d'un verre plus fusible et un mor-

---

expériences de vérification qu'on a exécutées ici avec du verre absolument exempt d'acide sulfurique ont donné une coloration intense parfaite avec du charbon.

(1) Bontemps. *Guide du verrier*, p. 545; Paris, 1868.

ceau de verre plan, enduits du même mélange et chauffés dans le moufle, se comportèrent de la même manière et restèrent sans aucune coloration.

Dans une partie des expériences avec les tubes, il y eut cependant des traces de coloration qui se présentait sous la forme de taches isolées légèrement rougeâtres; cela eut lieu notamment lorsque, après une longue cuisson des tubes enduits, — ordinairement pendant une ou deux heures, — on les fit traverser par un courant d'hydrogène. On suivit cet indice et on essaya l'effet de ce gaz sur les tubes qui restaient encore des premières expériences qui n'avaient pas réussi.

L'un de ces tubes, en verre réfractaire, traité au rouge naissant par un mélange d'oxyde de cuivre, de poudre de charbon, d'argile et d'essence de térébenthine, fut coupé en deux moitiés. L'une fut vidée, portée à la plus haute température dans un fourneau à gaz et on y fit passer de l'hydrogène. Il se développa immédiatement une couleur de rubis intense. Il en fut de même lorsqu'on répéta l'expérience avec la seconde moitié du tube et avec un autre tube qui avait servi à une analyse organique par l'oxyde de cuivre.

Dans un tube enduit seulement d'oxyde de cuivre (au moyen d'un peu d'essence de térébenthine) et chauffé d'abord longtemps dans un courant d'oxygène, et ensuite dans un courant d'hydrogène, la même couleur de rubis se développa pleine et intense.

On fit exactement la même expérience en employant du cuivre métallique au lieu de l'oxyde. Des tubes en verre réfractaire et en verre fusible, chauffés pendant longtemps dans un courant d'hydrogène avec de la tournure de cuivre ou avec du cuivre métallique précipité (ce dernier mêlé avec de l'argile et de l'essence de térébenthine) ne donnèrent pas de coloration; une fois seulement, il y eut de légères taches isolées. Au contraire, lorsque le tube, chauffé d'abord pendant trois quarts d'heure seulement avec le cuivre, c'est-à-dire dans l'air, fut chauffé ensuite de nouveau dans l'hydrogène, une couleur rouge intense revêtit le verre qui était incolore ou jaunâtre.

Un tube, coloré ainsi en rouge avec de la tournure de cuivre, ayant été vidé et chauffé pendant deux heures dans un courant d'air, perdit complétement cette couleur. Chauffé ensuite de nouveau dans l'hydrogène, le même tube reprit la couleur rouge, qui était seulement un peu moins intense que la première fois.

Une bande étroite de cristal, chauffée dans le moufle jusqu'au commencement du ramollissement, avec un mélange d'oxyde de cuivre, de poudre de charbon et d'argile, au milieu de charbons de bois, s'est colorée en rouge à la surface.

L'augmentation de poids, après l'enlèvement de la couche d'enduit qui adhérait faiblement, fut de 0gr.06.

Ces faits parlent clairement. La coloration en rubis du verre formé ne réussit que si sa surface est d'abord imprégnée d'un composé de cuivre, lequel ensuite est réduit dans le verre par l'hydrogène (ou l'oxyde de carbone). Sous le moufle, où la coloration parut avoir lieu directement, l'imprégnation, à cause de l'élévation graduelle de la température, eut lieu dans la première phase de la pleine incandescence, et la réduction de l'oxyde de carbone dans la seconde phase.

Le cuivre pénètre dans le verre à l'état d'oxyde, ceci est hors de doute. Cet oxyde colore le verre très-légèrement en bleu ou en bleu verdâtre; mais cette couleur n'est pas visible, par suite de la minceur extrême de la couche colorée, due à ce que l'imprégnation est limitée à la surface la plus extérieure du verre. D'ailleurs, dans la cuisson au moufle, telle qu'elle a lieu dans la pratique, la couleur produite par l'oxyde de cuivre est très-bien visible après le premier feu.

La couleur de rubis qui résulte du traitement est, au contraire, extrêmement intense et très-visible, même dans les couches les plus minces.

Les corps réducteurs ajoutés au commencement peuvent très-bien être supprimés, car ils ne peuvent contribuer en rien à empêcher la régénération de l'oxyde de cuivre, l'essence de térébenthine parce qu'elle est volatile, et la poudre de charbon parce qu'elle ne dure pas assez longtemps, vu la faible quantité qu'on en emploie.

L'hydrogène ou le gaz de l'éclairage, introduits dès le commencement, ne colorent pas en rouge parce que la réduction prématurée empêche l'imprégnation. Le fait de l'imprégnation

du verre, à une si basse température, n'a rien d'extraordinaire, car c'est un phénomène fréquent, notamment dans la coloration du verre avec des compositions d'argent, ou bien à des températures encore plus basses.

Le sous-oxyde de cuivre ne se forme généralement que par l'oxydation avec un grand excès de métal ; dans les expériences précédentes, au contraire, il n'entre en action que des quantités relativement petites de cuivre. Ce seul motif suffirait pour rendre la formation de sous-oxyde de cuivre invraisemblable au commencement de la calcination, et possible seulement dans les expériences avec de la tournure de cuivre. Quel est donc alors le corps qui, produit par la réduction de l'oxyde de cuivre absorbé par le verre, est la cause de la coloration en rouge de rubis ?

Ordinairement, on admet qu'il se forme du sous-oxyde, mais cette hypothèse rencontre des objections sérieuses. De la tournure de cuivre ayant été chauffée au rouge, dans un courant d'air, dans un tube infusible, les diverses parcelles s'en sont recouvertes d'une couche épaisse d'oxyde noir. Lorsqu'on fit passer ensuite un courant d'hydrogène, le tube se colora en un beau rouge de rubis et le cuivre fut réduit à l'état métallique et non de sous-oxyde. Il faudrait donc que, dans le même temps et à une température absolument identique, l'oxyde de cuivre fût réduit à l'état de sous-oxyde dans le verre et à l'état de métal hors du verre. Il n'est pas possible de faire des expériences avec du sous-oxyde, parce qu'il est trop facilement altérable, réductible et oxydable. La méthode de coloration au moufle convient moins pour obtenir une solution décisive de cette question que la méthode par fusion.

2. — Rubis de cuivre par fusion.

Tandis que le verre préparé au moufle se colore immédiatement en rouge vif, aussitôt que l'agent réducteur entre en action, le verre produit par la fusion de matières vitrifiables se comporte d'une manière différente. Il se présente, comme on sait, sous deux formes distinctes : incolore et coloré en rouge vif. Refroidi brusquement après sa fusion complète et lorsqu'il est limpide, le verre est incolore (ou du moins coloré très-légèrement en vert, etc., suivant les éléments accidentels qu'il renferme, fer, etc.). Si ensuite on le chauffe de nouveau jusqu'à la température du ramollissement, la couleur rouge se développe subitement dans sa masse. Cette coloration se passe exactement comme pour le rubis d'or. Dans le creuset du laboratoire, le rubis de cuivre se colore généralement après le refroidissement, mais le plus souvent cette coloration n'est pas homogène. Dans des cas rares, il y avait des parties incolores; la masse est alors d'une couleur de foie, en partie rouge brun foncé, transparent, et en partie rouge brun ou rouge vif opaque, ces deux colorations formant une suite alternante de stries et de taches.

La coloration du verre au moufle montre que de très-petites quantités de cuivre suffisent pour produire la couleur rouge dans toute son intensité. Dans la fusion, de si petites quantités ne donnent pas de rubis, probablement parce qu'il est très-difficile de les protéger contre l'oxydation; il ne réussit pas non plus avec des quantités très-grandes, parce qu'alors se présentent d'autres phénomènes de l'ordre de ceux qui se passent dans la préparation de l'hématinone.

Les expériences suivantes sont destinées à fournir des éclaircissements sur la quantité de cuivre à incorporer dans le verre et sur le choix des préparations cupriques qui conviennent à cet effet. A l'exception d'un petit nombre de cas, où le contraire a été expressément indiqué, elles ont toutes été faites avec une matiière vitrifiable plombique A, qui convient le mieux pour les dispositions du laboratoire, et qui était formée de :

Sable	48
Minium	60
Carbonate de potasse	12
Nitrate de potasse	8
En tout	128 parties en poids.

On a adopté ce mélange parce qu'il est suffisamment fusible et que les verres de plomb se prêtent très-bien à la coloration. Pour relier ces expériences à celles faites sur la coloration

au moufle, on employa, pour les premières séries des fusions, de l'oxyde de cuivre avec un corps réducteur.

Il y a plusieurs agents de réduction qui, théoriquement, sont d'une efficacité égale; tels sont les battitures de fer, l'étain métallique, le zinc, la poudre de charbon ; mais, au point de vue pratique, leur valeur diffère. Le charbon produit une quantité de gaz qui incommode et, par suite de son action trop rapide, donne lieu à la formation de régules de cuivre au fond du creuset. Le zinc brûle trop rapidement. Les battitures de fer agissent d'une manière convenable, mais elles colorent fortement le verre. Le corps qui convient le mieux, est l'étain en feuilles qu'on plonge, en agitant, dans le verre en flux limpide. Le seul inconvénient qu'il présente c'est de transformer, dans certaines circonstances, les verres de plomb en un flux noir, mais c'est là un fait secondaire qui n'a rien à faire avec la coloration par le cuivre (1).

Le mélange A, fondu en verre de plomb avec 0.4 pour 1000 d'oxyde de cuivre, ne donna pas de verre de rubis, que l'oxyde de cuivre fût employé pur ou à l'état d'une solution très-étendue de sulfate de cuivre. Il n'en donna non plus ni avec l'étain en feuilles, ni avec les battitures de fer, ni par la réunion de deux portions du verre dont l'une avait été traitée par une solution de cuivre et l'autre par des battitures de fer.

Le même mélange A, additionné de 2 pour 1000 d'oxyde de cuivre et d'étain, comme ci-dessus, ou d'un excès de battitures de fer, donna une seule fois un verre de rubis parfait, incolore lorsqu'on le coule dans l'eau, se colorant ensuite rapidement en un beau rouge ; tous les autres essais, avec la même addition de cuivre, ne réussirent point.

Ainsi donc, l'addition de 2 pour 1000 de cuivre est largement suffisante, mais c'est le traitement qui est difficile. Car même 5 pour 1000 ne donnèrent pas de verres réussis avec des battitures de fer; avec de l'étain (1 $^1/_2$ pour 100), ils donnèrent un verre rouge foncé, incolore dans l'eau, et prenant une belle coloration rouge. Ce n'est qu'avec une addition de 1 pour 100 d'oxyde de cuivre que les fusions commencèrent à fournir régulièrement du rubis avec les battitures de fer (1 $^1/_2$ pour 100) aussi bien qu'avec de l'étain (2 pour 100), par une fusion pendant une heure et demie. La chaleur de fusion d'un fourneau à vent portatif, chauffé avec du coke, était suffisante. De douze fusions, une seule donna un rubis un peu imparfait, mais aucune ne manqua.

Dans quelques-unes de ces expériences, avec 1 pour 100 d'oxyde de cuivre, on a eu soin, à partir du moment de la fusion complète, de recueillir des échantillons du verre qui débordaient du creuset après l'introduction de l'étain ; dans un cas, on tira un premier échantillon après deux heures de fusion, et ensuite un après chaque heure, en tout cinq. On put reconnaître alors avec évidence que la coloration en rubis est d'abord insuffisante et n'acquiert toute son intensité que peu à peu dans le cours de la fusion.

Le verre refroidi dans le creuset était d'une couleur de foie, avec des stries rouges opaques; dans quelques cas, la couleur était celle de la cire à cacheter colorée au vermillon. Lorsqu'on le verse dans l'eau, les morceaux épais en sont souvent colorés en rouge, tandis que le verre mince et les filaments sont incolores; il en est de même lorsque le flux est versé sur un plateau d'argile sec; mais ici les parties les plus minces sont seules incolores.

Pour juger de la qualité des produits de fusion, il est indispensable de recourir au doublage (et au microscope dont il sera question plus loin). Sur une petite échelle, on peut procéder de la manière suivante : on ferme une des extrémités d'un tube de verre mou et on y laisse tomber un morceau de flux de la grosseur d'une lentille; on le fond avec le tube et on le souffle en une boule. Le grain de flux couleur de foie foncé forme une tache jaune légèrement brunâtre, de la grosseur d'une cerise, qui, à la flamme du gaz, se colore instantanément en un beau rouge de sang.

Il y avait intérêt à connaître la quantité de cuivre que contenait le verre après sa transformation complète en rubis de cuivre constatée par l'essai précédent. A cet effet, une certaine quantité de composition A fut fondue avec 1 pour 100 d'oxyde de cuivre. Après la

(1) Il en sera question plus loin, au sujet des propriétés que le verre de plomb a de commun avec les verres rouges de cuivre.

fusion complète, on ajouta 2 pour 100 d'étain en feuilles, qu'on écrasa sous le verre, on agita et on continua la fusion pendant une heure et demie (au feu de coke dans le fourneau à vent) jusqu'à ce que des échantillons, pris dans la masse, donnassent un verre de rubis incolore et un peu jaunâtre dans l'eau, et se colorant d'un beau rouge intense.

2gr.0435 de ce verre donnèrent 0gr.0165 de sulfure de cuivre (Cu^2S) et 0gr.032 de sulfure d'étain (SnS^2) correspondent à 0.66 de cuivre et 1.38 pour 100 d'étain sur 100 de verre de rubis : presque le même nombre d'atomes, 1 Cu : 1.1 Sn.

Dans une autre expérience, la composition A fut divisée en deux parties égales, dont chacune fut d'abord fondue séparément, l'une avec 1 pour 100 d'oxyde de cuivre et l'autre avec 1 ½ pour 100 de battitures ; après les avoir liquéfiées d'une manière bien homogène, on mélangea les deux parties en les agitant bien ensemble et on les laissa dans le fourneau à vent pendant le même temps que dans l'expérience précédente, c'est-à-dire jusqu'à ce que des échantillons, versés dans l'eau une heure et demie après la fusion, s'y solidifiassent en un verre incolore jaunâtre se colorant d'un beau rouge.

2gr.064 de ce verre étonné dans l'eau donnèrent 0gr.011 de sulfure de cuivre et 0gr.0205 d'oxyde de fer (ce qui correspond à 0.42 cuivre et 0.959 oxyde de sous-oxyde de fer sur 100 de verre de rubis achevé).

D'après ces données, on obtient par le calcul :

	Cuivre métallique.	Oxyde de sous-oxyde de fer.
Dans le verre de rubis achevé......	0.42 pour 100.	0.959 pour 100.
Dans la matière vitrifiable.........	0.44 —	0.75 —

Pour le verre précédent, on trouve également :

	Cuivre métallique.	Étain.
Dans le verre de rubis achevé......	0.66 pour 100.	1.38 pour 100.
Dans la matière vitrifiable.........	0.88 —	2.00 —

D'après la perte de poids considérable que subit la matière vitrifiable pendant la fusion, la dose de cuivre, dans le verre de rubis achevé, devait être plus grande en proportion que dans la composition employée.

Si le contraire a eu lieu, si dans le premier cas la dose de cuivre était à peine égale, et dans le second sensiblement inférieure à celle de la matière vitrifiable, cela prouve ou que du cuivre métallique a été précipité, ou bien que le verre de rubis n'était pas homogène.

L'homogénéité complète est, en effet, très-difficile à obtenir et, dans des expériences sur une petite échelle, elle est presque impossible.

Dans une de ces expériences, on obtint un verre de rubis coloré à saturation complète, avec une addition de 2 pour 100 d'oxyde de cuivre à la matière vitrifiable. D'après les analyses ci-dessus, de 1 pour 100 d'oxyde de cuivre ajouté, il en est passé dans le verre 7 ou 9 pour 1000 de cuivre, ce qui fait beaucoup plus que dans les autres expériences.

Mais le but d'une plus grande addition d'oxyde de cuivre est moins d'introduire dans le verre une grande quantité de métal colorant que d'en assurer l'introduction.

Pour la coloration rouge par le cuivre, le verre de plomb n'est pas, comme on sait, impossible à remplacer. Des fusions avec des morceaux de verre à lentilles du commerce et 1 pour 100 d'oxyde de cuivre donnèrent également du rubis. De même un verre fondu composé de 2 poids sable et 46 carbonate de soude calciné (sans chaux ni oxyde de plomb) se colora en rouge avec 2 poids d'oxyde de cuivre et de limaille de fer.

Les expériences qui suivent ont pour but de faire connaître si, et jusqu'à quel point, l'oxyde de cuivre peut, dans la préparation du verre de rubis, être remplacé par le cuivre métallique.

Une première fusion avec du verre à glaces pilé et 1 pour 100 de cuivre métallique (oxyde réduit par l'hydrogène), exposée pendant une heure dans le fourneau à vent après addition de battitures de fer, donna un résultat négatif. On obtint un verre vert qui ne se colorait pas en rouge ; il était évident que la température n'était pas suffisante pour la fusibilité du verre. On employa donc, pour les autres fusions, un verre plus fusible et une température plus élevée, dans un four à vent en maçonnerie, ayant une cheminée de 40 pieds.

A la composition plombifère, mélangée de 1 pour 100 de cuivre obtenu par réduction, fut exposée à la plus haute température, pendant deux heures, dans une coupe de porcelaine renfermée dans un creuset de Hesse dont le couvercle fermait hermétiquement. Le verre non coulé, et refroidi lentement, se composait d'une couche rouge et d'une couche colorée en brun noir, qui, ni l'une ni l'autre, ne se colorèrent par le doublage à la lampe d'émailleur; un petit nombre seulement d'endroits incolores de peu d'étendue prirent une cololoration rouge.

La même expérience, répétée une seconde fois, donna, au contraire, un verre de rubis meilleur, incolore dans l'eau, se colorant bien, et d'une couleur de foie par le refroidissement dans le creuset.

La formation du verre de rubis par la fusion directe avec du cuivre est donc établie; seulement elle réussit beaucoup plus difficilement, donne une couleur moins vive et se prête mal au doublage. La difficulté tient certainement à ce que, par ce moyen, l'absorption par le verre de la quantité nécessaire de la matière colorante ne se fait que lentement et seulement à une température très-élevée.

La couleur rouge du verre de rubis étant, d'après la théorie commune, attribuée au sous-oxyde de cuivre ou à son silicate, il était d'une importance toute particulière de faire des expériences avec ces corps; c'est donc à ces essais qu'est consacrée la dernière série de fusions. L'expérience en grand ne fournit aucune indication. Elle emploie souvent, il est vrai, des battitures de cuivre contenant du sous-oxyde, mais en y ajoutant toujours des corps réducteurs sans lesquels elle ne paraît pas atteindre son but.

Dans les fusions exécutées par nous, — pour lesquelles on employa du sous-oxyde de cuivre très-divisé, obtenu par réduction de l'oxyde au moyen du sucre (à la manière du dosage de Fehling), — il s'agissait essentiellement d'éviter également la réduction et l'oxydation.

Dans la première expérience, le sous-oxyde de cuivre fut mêlé à la composition A d'une manière aussi uniforme que possible. On chercha à empêcher les influences nuisibles pendant la fusion d'une heure et demie, en introduisant de l'acide carbonique dans le creuset.

Il se forma un verre jaune verdâtre foncé, avec quelques stries rouges; ce verre était bien rouge sur quelques points, mais les parties incolores ne pouvaient, par aucun moyen, se colorer pendant le doublage.

Ce résultat incertain provenait visiblement de l'imperfection des dispositions prises. L'action de l'acide carbonique est contrariée par la matière incandescente qui l'entoure. Le temps considérable qui s'écoule avant que la fusion commence favorise trop la décomposition du sous-oxyde de cuivre, et la longue durée de la fusion dans le creuset ouvert donne lieu à des phénomènes secondaires nuisibles. On laissa donc, dans la fusion suivante, la composition se fondre d'abord en un verre limpide et on ajouta ensuite le sous-oxyde en agitant vivement; on laissa alors le creuset, bien couvert et entouré de charbon, pendant une heure ou tout au plus pendant deux heures dans le feu.

De cette manière, la composition plombique A, avec 1 pour 100 de sous-oxyde de cuivre, fondue pendant deux heures, à une haute température, donna un verre bleu vert avec des globules de cuivre métallique au fond; on obtint exactement le même résultat avec 4 pour 100 de sous-oxyde de cuivre fondu, pendant une heure, à une chaleur rouge modérée.

De la même manière se comportèrent encore le verre à glaces et un verre préparé par la fusion d'un mélange de sable, de carbonate de potasse et de nitrate de baryte, tous deux additionnés de 1 pour 100 de sous-oxyde de cuivre; le premier de ces verres était choisi comme verre réfractaire, le second comme facilement fusible.

Pour agiter, on évita, bien entendu, les ustensiles en fer; on se servit d'une tige de cuivre et d'une baguette de verre.

Le sous-oxyde de cuivre ajouté directement ne produit nullement les mêmes effets que l'oxyde mélangé de corps réducteurs.

De Pettenkofer, en fondant une composition de chaux et de carbonate de soude avec 10 pour 100 de battitures de cuivre ajoutées au verre fondu, dans une atmosphère du four qui

ne pouvait plus contenir d'oxygène libre, n'obtint également qu'un verre vert noir, sans trace de rouge ni même d'une couleur composée dans laquelle pourrait se trouver du rouge.

Il demeure donc établi que le sous-oxyde de cuivre incorporé dans le verre n'y produit pas nécessairement une couleur rouge. Il se scinde tout simplement en cuivre métallique et en oxyde, lequel, non réductible dans le verre par les gaz de la combustion, le colore comme d'ordinaire en vert bleu. La couleur rouge qui apparaît en quelques points n'est qu'un phénomène secondaire dû à l'action prolongée du verre liquide sur le métal isolé. Cette coloration, d'ailleurs, n'a lieu que sur des portions d'une étendue insignifiante ; elle se présente sous forme d'auréoles autour des globules de cuivre, parce que le cuivre est séparé dans le verre liquide à une température très-voisine de son propre point de fusion, à laquelle i forme trop rapidement des régules. Si l'on ajoute le sous-oxyde directement à la composition, le métal reste plus longtemps divisé et offre ainsi plus d'occasions à la coloration rouge du verre; c'est ce qui a eu lieu dans la première expérience avec le sous-oxyde de cuivre.

Un verre de rubis transparent, rouge, préparé au moufle et dont la couleur n'est pas trop intense, — comme, par exemple, les tubes de verre des expériences décrites au commencement, lorsqu'on le chauffe pendant trois heures, dans un fourneau à combustion pour l'analyse des matières organiques, au milieu d'une atmosphère d'hydrogène, — perd complètement sa couleur rouge et ne peut plus la recouvrer. La couleur de rubis, produite d'abord par l'hydrogène, est de nouveau détruite dans une atmosphère de ce même gaz. Cette destruction ne saurait donc être le fait de l'hydrogène, mais de l'action de la chaleur rouge.

Et, en effet, le phénomène resta le même lorsqu'on prolongea l'action de la chaleur rouge dans l'acide carbonique ou dans l'azote, et aussi lorsque, avant la calcination, on fit passer pendant longtemps de l'acide carbonique à travers le tube pour chasser l'air. Il suffit que le verre de rubis obtenu au moufle se trouve, pendant la calcination, dans une atmosphère neutre.

Dans aucun cas, la décoloration du verre, dans cette circonstance, ne peut avoir pour cause la simple oxydation, la transformation en oxyde du cuivre qui a produit la couleur rouge. Ce phénomène est visiblement en rapport avec ce fait que la coloration rouge du verre n'a lieu qu'à la surface sur une couche dont la minceur échappe à toute mesure, et que la quantité de cuivre pénétrée dans le verre est extrêmement petite. Lorsque le chauffage se prolonge, ces portions minimes du métal se retirent de la surface extérieure dans l'intérieur moins chaud de la paroi du tube. La couleur alors ne peut plus se produire, soit par suite de la division trop grande de la matière colorante, soit que le peu de cuivre se soit néanmoins transformé en oxyde, et que les agents réducteurs, qui sont la condition essentielle de la coloration en rubis, ne puissent plus l'atteindre dans l'intérieur du verre.

Cette explication de la décoloration est encore corroborée par ces deux faits d'un autre ordre : d'abord le rubis produit par fusion et, par suite, riche en cuivre, ne perd pas sa couleur dans les mêmes circonstances ; ensuite, le verre bleu verdâtre d'oxyde de cuivre, chauffé dans un courant d'hydrogène, ne rougit qu'à la surface.

3. — Propriétés optiques du rubis de cuivre.

Le caractère le plus singulier des rubis de cuivre, c'est la variété d'aspect qu'ils présentent suivant les circonstances. Non-seulement des verres de préparations différentes, mais même ceux obtenus d'après la même formule et par des procédés identiques, offrent souvent des différences très marquées. On en constate même souvent dans les produits d'une seule et même opération.

Le rubis de cuivre obtenu au moufle ne forme pas d'abord un verre incolore passant ensuite à l'état coloré ; il apparaît toujours du premier coup coloré en rouge : en rouge de sang clair et transparent, lorsque l'imprégnation du verre par la matière colorante est modérée ; rouge plus cuivré, trouble et non transparent, lorsque l'imprégnation dépasse le degré nécessaire pour le développement du rouge saturé.

Le rubis de cuivre des fabriques, obtenu par doublage, est comme celui obtenu au moufle et modérément imprégné, d'un rouge de sang clair par transparence ; regardé, au contraire, à

la lumière réfléchie, sur un fond sombre ou mieux sur plusieurs plaques superposées, il est d'un rouge trouble et nuageux à cause de l'inégale répartition de la matière colorante.

Le rubis de cuivre par fusion, incolore lorsqu'il est éteint dans l'eau au moment de l'incandescence, est, par le refroidissement dans le creuset ou versé sur un plateau, généralement d'une couleur de foie, mais presque jamais homogène ; des stries opaques plus claires y alternent avec des portions foncées, mais non troubles. Les teintes des stries opaques vont depuis le rouge brun jusqu'à la couleur de la cire à cacheter rouge.

Ces différences d'aspect, plus ou moins considérables, se produisent suivant la marche et la réussite de la fusion, la répartition de la matière colorante, le mode de refroidissement, et suivant que la masse refroidie s'étire en fils minces ou épais.

Le seul moyen de connaître la cause des phénomènes qu'on vient de décrire, et de comprendre la nature intime des verres colorés en rouge par le cuivre, c'est l'examen au microscope. Cet instrument doit être manié d'une manière spéciale, notamment au moyen de deux sortes d'éclairage. Par transparence, on obtient des images qui ne nous font connaître qu'un seul côté du sujet ; elles peuvent, certes, nous fournir quelques solutions, mais elles peuvent facilement aussi nous induire en erreur sur l'ensemble de la question. Les images obtenues par la lumière projetée sur les objets, au moyen d'une lentille convergente, sont beaucoup plus instructives. C'est en combinant ensemble ces deux sortes d'images qu'on arrive à l'explication exacte des phénomènes étudiés. Il est à peine nécessaire d'ajouter que la lumière solaire diffuse est trop faible, et que l'éclairage avec la lentille a besoin de la lumière solaire directe ou de la flamme d'une lampe d'Argand.

Les verres de rubis doublés et ceux au moufle qui sont troubles et nuageux par réflexion à l'œil nu, présentent le même aspect sous le microscope lorsqu'on les observe par transparence ; même à un faible grossissement (quatre-vingt à cent cinquante fois), ils paraissent déjà comme couverts d'un léger voile nuageux qui, du reste, ne détruit pas encore leur transparence.

De petits objets regardés à travers, par exemple un fil de verre, sont vus nettement et avec des contours parfaitement déterminés. Au microscope et à la lumière réfléchie, ces faits restent sensiblement les mêmes, mais ils sont plus nettement accusés. Le léger nuage est d'une couleur plus claire et plus lumineuse, et ressemble à un véritable trouble qui ne se dissout pas même par un grossissement plus fort. Au contraire, les couleurs de moufle opalines et opaques à l'œil nu montrent, par transparence, un trouble plus prononcé qui commence à se résoudre, et qui, à la lumière réfléchie, présente des grains très-fins et luisant comme un amas de points brillants. Les deux sortes de verres de rubis, les doublés comme les couleurs de moufle, et quel que soit l'éclairage, sont rouges dans le microscope, et leur couleur ne diffère que par le ton ; ces verres ne sont presque jamais tout à fait sans trouble et ne peuvent s'obtenir facilement ainsi ni au moufle ni par le doublage; sur une petite échelle, on les obtient un peu plus facilement à l'état limpide par le doublage.

En fondant un grain de verre de rubis dans le corps d'un tube de verre, on obtient, en soufflant le tube, une boule recouverte intérieurement de verre de rubis incolore ou couleur de colophane. En tenant cette boule sur la flamme d'une lampe et en la rapprochant avec précaution de l'endroit le plus chaud, on peut sans difficulté faire en sorte que la coloration rouge se produise d'une manière très-lente.

Si l'on retire la boule à l'instant précis où la couleur commence à apparaître, on a un rubis rouge de sang absolu et uniforme. Car le trouble n'est que l'indice que le verre a déjà dépassé l'état de rubis et commence à entrer dans la phase suivante. Cette phase est caractérisée par des précipités opaques. Dans le verre doublé du commerce, ainsi que dans certains verres colorés au moufle, ces précipités sont à peine marqués ; ils se présentent dans la forme de nuage léger, insoluble et microscopique, que l'œil nu n'aperçoit que par réflexion, et qui, vu par transparence, lui échappe pour la même raison que la poussière qui se dépose sur des lunettes échappe à la vue ; c'est qu'elle laisse passer assez de lumière pour que l'on puisse voir nettement les objets à travers ; l'œil ainsi occupé ne se fixe pas sur les points infiniment petits qui sont très-près de lui. Sous le microscope et à la lumière transparente, il n'y a pas d'objets éloignés pour distraire la vue, tandis que les particules du trouble,

fortement grossies, se trouvent au foyer; l'œil est donc forcé de s'y fixer et le nuage devient visible. En regardant le verre sur un fond obscur, l'œil nu perçoit peu de lumière de la partie claire du verre, parce que la plus grande partie des rayons lumineux le traverse et est absorbée par la surface foncée du fond; la partie trouble, au contraire, renvoie la lumière et, par suite, est perçue par la vue.

Dans les couleurs de moufle opalines, le trouble est beaucoup mieux formé, les particules en sont plus développées et plus rapprochées les unes des autres. L'œil ne peut saisir le contour des objets qui se trouvent de l'autre côté; il ne peut voir que le trouble (surtout au microscope et à la lumière réfléchie qui le fait voir comme un amas de points brillants et isolés).

Le rapport de la partie trouble à la partie claire, et par suite la quantité et la nature du précipité dépendent principalement du mode de refroidissement, et peuvent être différents dans un même verre, comme le montre l'exemple suivant :

Un morceau de rubis de doublage, troublé par un nuage très-léger qui ne pouvait être aperçu que par réflexion, ayant été maintenu dans le moufle, pendant quelques heures, à une température où il commence à peine se ramollir, de sorte qu'il n'y eût ni courbure ni arrondissement des bords, changea complétement d'aspect : de rouge vif transparent, il était devenu brun et opaque dans toutes les positions par rapport à la lumière, et fortement trouble. Sous le microscope, et par transparence, le verre opaque et rouge brun se présentait comme transparent et d'un vert clair traversé par des nuages d'un brun noir foncé, qu'un fort grossissement montrait nettement formé par des granulations.

A la lumière réfléchie, le verre donna une image toute différente : c'était une belle masse claire d'un rouge ardent qui, déjà avec un faible grossissement, ressemblait à une sorte de voie lactée formée par des amas de petits points rouge-jaune et brillants, incrustés dans une masse d'une couleur foncée indéterminée. Ces points, noirs dans du verre vert, et rouges-clairs (1) et brillants dans une masse foncée, prouvent que les précipités doivent être opaques et d'une couleur rouge clair. La même chose a lieu pour la plupart des rubis produits par fusion.

Le verre de rubis par fusion, s'il n'est pas trempé dans l'eau, est beaucoup plus difficile à obtenir à l'état de pureté absolue et sans précipité. Cependant, un produit des fusions précédemment décrites, avec 2 pour 1000 d'oxyde de cuivre et de l'étain comme réducteur, à fourni un tel rubis. Le verre refroidi dans le creuset, et coulé sur un plateau, forme une masse homogène d'un rouge brun intense, sans stries ni zones troubles et non hépatique. Les éclats et les morceaux minces sont, à l'œil nu comme au microscope, d'un rouge de rubis, transparents, presque invisibles au microscope par transparence comme par réflexion, parce qu'il n'y a point de parties réfléchissantes, c'est-à-dire pas de précipité. Pour l'œil nu, le verre est foncé par suite de la grande absorption de lumière. Pour obtenir un tel verre, il faut un concours de circonstances favorables, un refroidissement ni trop brusque ni trop lent, une quantité de matière colorante qui ne puisse pas être considérée comme un excès. On a réussi encore presque aussi bien avec un autre échantillon avec 5 pour 1000 d'oxyde de cuivre et de l'étain.

Les rubis par fusion avec plus d'oxyde de cuivre, 1 pour 100 et plus, quelque homogènes qu'ils puissent sembler, ne le sont pas en réalité, mais contiennent toujours des précipités dans une masse vitreuse non homogène, comme l'indique déjà leur consistance hépatique. Par transparence, sous le microscope, la couleur de foie disparaît entièrement, et l'on aperçoit un verre vert, parsemé de points foncés; à la lumière réfléchie, la couleur de foie disparaît également et les éclats du verre ressemblent d'une manière surprenante à des corps incandescents au milieu d'une couleur rouge vif: par un grossissement suffisant, ils se décomposent en d'innombrables points très-fins de la même couleur. Le verre est donc formé par une masse verte et transparente, et un précipité de particules d'une couleur rouge clair. A l'œil nu, les deux couleurs se confondent en une couleur brune, ainsi que l'a déjà observé de Pettenkofer. Par transparence, on voit la masse vitreuse avec sa couleur véritable et le

---

(1) A la lumière du jour; à la lumière d'une lampe, ils présentent une teinte tirant davantage sur le jaune.

précipité semble une projection de corpuscules non transparents et, par suite, non éclairés, donnant naissance à des points foncés. A la lumière réfléchie, c'est, au contraire, la masse qui disparaît, tandis que les corpuscules vivement éclairés se présentent nettement à l'œil avec leur couleur propre, car, étant opaques, ils réfléchissent seuls la lumière. Parfois, il se trouve aussi dans les flux des portions dans les dans lesquelles la masse elle-même est rouge; ce sont surtout les morceaux peu épais, les filaments, etc.

Par le doublage, le verre couleur de foie forme une couche superficielle brunâtre, faiblement colorée, qui, ainsi qu'on l'a dit plus haut, se colore bien.

Si l'on augmente encore davantage la dose d'oxyde de cuivre, si l'on dépasse 1 pour 100 en employant jusqu'à 4,5 et 9 pour 100, toujours avec addition correspondante de réducteurs, ces corps, ainsi ajoutés en plus grande quantité, s'incorporent encore dans le verre. Pour voir jusqu'où peut aller cette absorption de l'oxyde de cuivre, on fit fondre, à la chaleur rouge la plus intense, 3 parties de composition plombique (formée d'après la recette donnée au commencement) avec 1 partie d'oxyde de cuivre et 2 d'étain métallique. Il en résulta, après le refroidissement dans le creuset et à l'air, un verre strié, rouge brun, complètement opaque, ressemblant à une scorie, qui renfermait dans sa masse beaucoup de corpuscules arrondis, gros et petits, formés par du cuivre.

Une partie du verre fut, lorsqu'on retira le creuset du feu, versée aussi chaude que possible dans beaucoup d'eau, et on choisit, pour les analyser, des morceaux dans lesquels des grains métalliques ne pouvaient être aperçus à l'œil nu. Les grains métalliques, en petit nombre, qui pouvaient échapper à la vue, furent écartés par le broyage, dans le mortier d'agate où les grains de cuivre les plus fins sont sentis sous le pilon et par le laminage qui les rend visibles. La silice fut dosée comme d'ordinaire, par le carbonate de soude, l'étain à l'état de bisulfure; une autre portion, traitée par l'hydrate d'oxyde de baryum, servit, pour le dosage du cuivre à l'état de bisulfure, dans une autre portion décomposée par l'acide fluorhydrique; on dosa la potasse à l'état de sulfate.

On obtint :

Silice..................	38.55	pour 100.
Oxyde d'étain.........	13.79	—
Oxyde de plomb.	36.34	—
Potasse...............	3.86	—
Cuivre................	6.75	—
Oxygène..............	0.71	—
	100.00	

En partant de la silice, qui donne un point de comparaison fixe, on a, pour 100 parties de cette dernière, 88.9 d'oxyde de cuivre ou 70.4 de cuivre, dans la composition, et 17.5 seulement dans le verre achevé. Donc, du cuivre ajouté (à l'état d'oxyde), le quart seulement a pénétré dans le verre. Toutefois, dans la coloration rouge par le cuivre, le verre absorbe incomparablement plus de métal (au moins trente fois plus) que dans la coloration par l'or, dans les cas les plus favorables.

Ce verre riche en cuivre, après la sortie du creuset, se comportait, sous tous les rapports, à peu près de la même manière que les fusions avec peu de cuivre. Il formait un flux hépatique avec des reflets gris et noirs, par endroits traversé par des veines rouges, mates, et dont les morceaux étaient complètement opaques. Sous le microscope, où les éclats les plus minces étaient seuls transparents, ceux-ci avaient une couleur de rubis avec un précipité d'innombrables flocons brillants d'un rouge clair. Plongé rapidement dans l'eau froide, ce verre fournit des grains brillants d'un brun noir intense, qui n'étaient ni opaques ni mats ou ressemblant à des scories, mais qui avaient tout à fait l'aspect et la consistance du verre; vu avec un grossissement, il se montra incolore à la surface, mais intérieurement d'un rouge de rubis, transparent, avec peu de précipité. La partie non trempée, mais versée sur un plateau sec, et celle qui était restée adhérente aux parois du creuset donnèrent, par le broyage, une poudre d'un rouge brun comme celle de l'extrait de bois de campêche ou de la gomme kino.

Avec un grossissement considérable, on aperçoit, dans une masse foncée incolore, des

grains anguleux isolés, beaucoup plus grands et plus nets que les précipités dans un fond rouge dont nous avons parlé précédemment ; ces grains sont très-probablement cristallisés, et en projection ils paraissaient carrés. On n'a pu obtenir de doublage parce que la trop grande addition d'étain a rendu le verre infusible.

Deux autres échantillons de verre (composition de plomb), fondus avec 9 pour 100 d'oxyde de cuivre, montrèrent des propriétés intermédiaires entre le verre précédent et ceux avec 1 pour 100 et moins de cuivre. Refroidis dans le creuset, ils formaient un flux d'un brun de foie, brillants, avec des stries opaques brun rouge. Trempés dans l'eau, ils n'avaient pas de stries opaques et étaient d'un brun noir foncé. Les éclats minces étaient, sous le microscope, en partie tout à fait incolores, et en partie d'un rouge de rubis transparent par réflexion ; les derniers avaient des traces seulement de précipité.

Le verre doublé se colora en rouge et contenait un précipité rouge jaune visible par un grossissement et à la lumière réfléchie ; étiré en fils, il présentait le même aspect, mais le précipité était formé de points plus distincts. Un morceau de la grosseur d'un pois, chauffé longtemps au rouge à l'aide du soufflet et refroidi à l'air, avait des stries marbrées d'un rouge de cire à cacheter dont quelques-unes étaient brun foncé. La poudre, d'une couleur d'extrait de bois de campêche à l'œil nu, était par transparence, sous le microscope, d'un rouge de rubis transparent ; à la lumière réfléchie, elle avait exactement la couleur d'un fer rouge.

Rarement, et par endroits seulement, les deux fusions, avec de l'oxyde de cuivre qu'on vient de décrire, présentent la couleur jaune serin avec un reflet vert d'herbe. Avec le verre à 6.7 pour 100 de cuivre, on peut, avec moins de difficulté, produire cette coloration en le fondant en un tube de verre et l'étirant en un gros fil. La couleur du flux ainsi incorporé par fusion était d'un brun de mélasse assez transparente et, lorsqu'on chauffa ensuite légèrement, il se colora non en rouge, mais en jaune serin opaque jusqu'aux nuances de colle claire.

A la lumière réfléchie, sous le microscope, on voyait un précipité compacte de flocons jaunes et brillants au milieu d'une couleur faible, mais qui ne peut être déterminée.

Tous ces détails, nous les citons uniquement pour prouver que l'aspect extérieur et la nature intime des verres de cuivre fondus avec des corps réducteurs dépendent moins de leur richesse en cuivre que des circonstances du traitement et principalement du mode de refroidissement qui change beaucoup pour le même verre, suivant qu'on le verse en filaments, en masse mince ou épaisse, sur un plateau, dans l'eau, etc.

Tous les verres obtenus par simple fusion et refroidissement, depuis les verres additionnés de 1 pour 100 d'oxyde de cuivre jusqu'à ceux où cette addition est la plus élevée, présentent essentiellement la même consistance, celle d'un flux hépatique plus ou moins opaque. L'addition de 9 pour 100 d'oxyde de cuivre correspond à l'hématinone, celle de 4 à 5 pour 100 à l'aventurine ; mais même ces verres, s'ils sont préparés par la seule fusion, ne font pas exception à la règle. On peut dire seulement qu'à mesure que l'addition d'oxyde de cuivre augmente, les verres acquièrent plus de tendance à former des précipités et deviennent plus opaques. Un verre ne forme pas de l'hématinone parce qu'il est mélangé avec 9 pour 100 d'oxyde de cuivre, et de l'aventurine parce qu'il en contient 4 à 5 pour 100, mais parce que, après la fusion, le verre donne naissance à un précipité dont le développement est favorisé par ces proportions d'oxyde de cuivre.

4. — Hématinone.

L'hématinone est l'état du verre coloré en rouge par le cuivre, dans lequel le précipité se présente par masses et rend le flux complétement opaque ; le verre offre alors l'aspect d'un émail formé par une masse rouge vif, ou rouge de cire à cacheter, dans les cas les plus réussis. Nous avons déjà dit que les verres fondus avec moins de 1 pour 100 d'oxyde de cuivre ont des taches de cette couleur.

Ainsi que l'indique de Pettenkofer, dans son excellente étude sur les hématinones antiques, celles-ci s'obtiennent en fondant du verre plombique avec 9 pour 100 d'oxyde de cuivre et de

battitures de fer, de manière à obtenir un flux couleur de foie aussi homogène que possible, qu'on laisse se solidifier et qu'on expose ensuite pendant plusieurs heures à la température à laquelle ce verre commence à se ramollir; c'est par ce chauffage subséquent seulement que se développent la couleur rouge et l'opacité du verre. L'emploi de battitures de fer, comme moyen de réduction, n'est pas indispensable; mais elles ont sur l'étain l'avantage de donner un verre beaucoup plus fusible et plus facile à obtenir. Une addition de magnésie calcinée peut également être très-utile.

Voici les résultats détaillés des recherches microscopiques, faites sur une excellente hématinone rouge de cinabre ardent, préparée par de Pettenkofer lui-même.

Le morceau, d'un volume de 12 à 15 centimètres cubes, est, vu à l'œil nu, parfaitement homogène, sans veines, nuages, etc., et régulièrement opaque. La cassure est conchoïde, brillante et d'un éclat modéré. Les éclats les plus minces sont opaques et rouge vif comme toute la masse; vers les bords seulement, ils sont un peu translucides. La poudre est beaucoup plus pâle, plutôt couleur de chair et sans aucun éclat. Déjà par un grossissement moyen et par transparence, les éclats plats et minces se résolvent en une masse incolore et de nombreux points noirs, pas trop petits et régulièrement distribués.

A un très-fort grossissement (huit cents fois), avec le même mode d'éclairage, les points s'écartent les uns des autres, et paraissent séparés par des intervalles assez considérables de masse vitreuse; leur figure est anguleuse et très-distincte; le plus fréquemment, c'est un carré, plus rarement un polygone à six ou huit côtés peu distincts.

Au premier abord, ces figures paraissent comme perforées au centre qui est occupé par une tache plus claire (réflexe); mais, en disposant convenablement l'éclairage, cette tache disparaît et la surface devient entièrement noire.

Ces figures sont toutes parfaitement égales entre elles ou de dimensions très-peu différentes. Nulle part, il n'y a de traces d'aiguilles, lames, etc.

Il est évident que les points, ou plutôt les surfaces noires, sont dus à un précipité d'une substance cristallisable, dont la forme cristalline doit être telle que dans toutes les positions elle se projette presque suivant la même figure, propriété qui appartient exclusivement au système à trois axes. D'après le réflexe clair au milieu, ce ne doit pas être le cube simple, mais plutôt le cube pyramidé; quant à une détermination plus précise de la forme de ces cristaux, la petitesse de l'objet ne permet pas d'y songer. A la lumière réfléchie provenant d'une lampe, les éclats, vus au microscope, ressemblent parfaitement à des corps en incandescence rouge vif, où le rouge est prédominant sur le jaune. Déjà à un grossissement de quatre-vingts fois, et mieux encore de cent cinquante fois, la couleur jaune-rouge se sépare à l'état de points assez gros, semés dans une masse foncée; la minorité de ces points ont l'aspect de paillettes jaunes et brillantes; la majorité, au contraire, sont des grains rouges et mats; ces deux formes varient évidemment l'une et l'autre, suivant la position des surfaces plus ou moins favorable à la réflexion de la lumière. Avec cet éclairage, et précisément à cause des réflexes, la forme est très-peu distincte, mais les réflexes sont toujours vus avec la forme d'un fer de lance ou d'un accent circonflexe. Les précipités, dans l'hématinone, sont donc visiblement les cristaux d'un corps opaque rouge clair et brillant, exactement comme le précipité du rubis hépatique des flux décrits précédemment, avec cette différence qu'ici le précipité est plus abondant et les grains, au lieu de n'être que des points, sont des cristaux déjà formés.

L'aspect que présente l'hématinone à l'œil nu provient, pour la plus grande partie, de ce précipité, mais il ne provient pas de lui seul; la masse ambiante y contribue évidemment aussi.

Dans l'hématinone préparée par de Pettenkofer et analysée microscopiquement par nous, la masse du verre n'avait pas, sous le microscope, de couleur déterminée, mais elle n'était pas pour cela incolore; car il faut qu'une couleur soit déjà très-intense pour être visible sur des éclats.

Dans l'hématinone d'un rouge intense, les éléments du verre se trouvent dans un état d'équilibre qu'il n'est pas très-facile de maintenir toujours : il n'y a pas d'oxyde de cuivre non réduit; mais il n'y a pas non plus de sous-oxyde de fer, ou il y a si peu de ces oxydes

qu'il ne peut en résulter pour la partie transparente de la masse une coloration verte bien sensible. On voit les grains rouges séparés à travers un verre coloré par l'oxyde de fer en rouge jaune. Il en résulte une couleur mêlée qui, loin de nuire au rouge, le fait, au contraire, mieux ressortir. Si la masse est verte, l'hématinone donnera plus ou moins dans le brun, nuance pour laquelle elle a, en réalité, une tendance prononcée.

Il est clair que l'aspect général du verre dépend aussi de la quantité du précipité dans son intérieur. Plus ce précipité sera dense et serré, plus les corpuscules rouges enverront de lumière dans l'œil, et plus aussi sera amorti l'effet de la couleur de la masse ambiante. L'idée de l'hématinone n'implique pas seulement un précipité, mais un précipité abondant et compacte.

Le rubis de doublage, maintenu longtemps sous le moufle au rouge modéré, se transforme en un verre brun opaque qui ne diffère de l'hématinone que par la couleur. Ce verre brun renferme des points jaunes rouges et séparés, comme l'hématinone; mais ils y sont relativement clair-semés et dans une masse verte. Si l'on regarde le verre par son bord, la couche qui forme le doublage n'apparaît plus comme une surface brune, mais comme une ligne rouge vif et opaque. Dans la première position, par suite de la minceur de la couche colorée, le précipité n'est pas assez abondant pour faire disparaître la couleur; dans la seconde position, la projection présentant à l'œil nu une quantité de précipité cent fois plus grande, le rouge prédomine.

Une fonte de verre de plomb (1) avec 4 pour 100 d'oxyde de cuivre et de l'étain, très-lentement refroidie, donna également une hématinone qui, à l'œil nu, passait déjà sensiblement au brun, et qui à un grossissement considérable ne pouvait plus être distinguée de l'hématinone rouge vif de De Pettenkofer: elle présentait le même précipité de carrés foncés d'égale grandeur, mais plus clair-semé, dans une masse qui paraissait encore verte sous un grossissement de quatre-vingts fois.

Un point décisif pour la détermination de la nature de l'hématinone, c'est la forme des cris taux qui constituent le précipité. On a déjà vu que ces cristaux ont un grand nombre de facettes et que leurs trois dimensions sont sensiblement égales. Leur image microscopique indique que peu des facettes sont placées normalement, c'est-à-dire de manière à renvoyer toute la lumière projetée, à l'instar d'un miroir. Ces facettes sont vues comme des paillettes claires d'un jaune à peine rougeâtre et contrastant fortement avec le reste. Le plus grand nombre des facettes, n'étant pas situées normalement, n'envoient pas à l'œil de la lumière directe mais de la lumière diffuse, ce qui fait paraître les grains rouges et mats. Le jaune des autres facettes se mêle à ce rouge et relève le ton de la couleur.

Un précipité d'une forme différente, en lamelles, par exemple, produirait probablement autre chose que de l'hématinone. En voici la preuve la plus évidente.

Lorsque l'hématinone rouge vif de De Pettenkofer est doublée, ou fondue dans un tube et étirée en un fil, le précipité disparaît. Le verre doublé ou le fil forment une masse transparente. Dans cet état, très-favorable à la coloration rouge, le doublé prend, suivant les circonstances, l'une de ces deux formes: rouge de rubis ou jaune d'argile.

Ce n'est qu'en rapprochant le verre de la flamme avec beaucoup de précaution qu'on parvient à maintenir l'état de rubis, car la grande quantité de matière colorante incorporée dans l'hématinone pousse à la formation d'un précipité plus abondant. Lorsque l'action de la flamme est tant soit peu énergique, la couleur brun de résine de la masse change et elle devient opaque et d'une couleur jaune d'argile grossière et sale.

Sous un fort grossissement (deux cents fois), la masse jaune se résout en un nuage épais de paillettes brillantes. Ce précipité est le même que celui que nous avons mentionné comme se présentant isolément dans les fontes pour le verre de rubis. Dans ce verre, le précipité était jaune serin et la masse ambiante verte; ici, il est jaune d'argile dans une masse brune. Ce précipité est le plus dense de tous ceux que présentent les verres colorés par le cuivre; sa couleur est jaune sans aucun mélange de rouge; il est très-brillant dans toutes les positions, sans corpuscules opaques, et par sa couleur, son aspect et aussi par son mode

(1) La composition en sera donnée plus loin, à l'article *Aventurine*.

de formation, il n'appartient pas à la catégorie de l'hématinone, mais à celle de l'aventurine.

L'hématinone est toujours un précipité dans le verre déjà solidifié, qui commence à se ramollir et qui est maintenu longtemps dans cet état demi-solide ; celui-ci permet déjà une certaine mobilité des molécules, mais dans des limites étroites ; il rend possible la cristallisation, mais non la formation de cristaux volumineux et bien développés. La matière qui tend à cristalliser étant abondante, les cristaux produits sont extrêmement nombreux, très-microscopiques et d'une forme qui, à l'œil nu, favorise beaucoup le mat. Différents sont la couleur, l'aspect, la forme et le mode de formation du précipité, également cristallin, qui constitue l'aventurine.

5. — Aventurine.

Comme l'hématinone, l'aventurine est un précipité formé dans le verre, mais ce ne sont plus des cristaux microscopiques, ils mesurent 1 millimètre à l'œil nu. Par un grossissement de quatre-vingts fois seulement, leur forme se présente se présente déjà, en projection, nettement et avec tous les détails; c'est un triangle équilatéral (*a*) dont les angles sont presque toujours tronqués (*b*), de sorte que souvent sa forme est modifiée jusqu'à l'hexagone régulier (*c*) ; on a rencontré aussi des hexagones oblongs (*d*), très-rarement des carrés.

Lorsque la forme des éclats qu'on examine est favorable et l'éclairage convenablement disposé, on peut voir très-distinctement que les triangles ne sont pas formés d'une seule face, mais qu'ils en ont quatre (*e*). Plus les faces des triangles, par suite d'une inclinaison de plus en plus grande, se trouvent près d'être parallèles au rayon visuel, plus elles se rétrécissent ; elles vont ainsi jusqu'à disparaître complétement et ne former qu'un trait droit extrêmement mince, qu'il est très-facile de ne pas apercevoir, et qui n'est bien visible que lorsque le microscope est parfaitement au point. Les corpuscules qui caractérisent l'aventurine ont donc, comme l'a déjà indiqué Wœhler, la forme de feuillets cristallins extrêmement minces.

En collant un petit éclat d'aventurine sur un tube de verre et le soufflant avec celui-ci en une boule, les cristaux et la masse qui les contient sont soumis à une forte traction. Par suite, des morceaux prismatiques réguliers se séparent des triangles et indiquent les faces de clivage (*f*).

En réduisant des morceaux d'aventurine en poudre fine dans un mortier d'agate, on y chercherait vainement avec le microscope les feuillets cristallins; ils auront disparu. Un morceau plat, dans lequel les cristaux pouvaient être comptés sous le microscope, contenait vingt et une lamelles ; après l'écrasement, on n'en put trouver une seule. A cause de leur minime épaisseur, les feuillets sont déchirés entre la poussière du verre, en particules, à peine reconnaissables au microscope, et que l'on peut à peine apercevoir comme de petites masses foncées et repliées sur elles-mêmes, disséminées parmi les débris du verre. C'est que les feuillets sont très-brillants et leur éclat est, en même temps que les facettes, détruit par le broyage. Par transparence, ils paraissent complétement noirs; par réflexion, ils sont de deux couleurs différentes, suivant les circonstances.

Si les feuillets sont placés, par rapport à la lumière, de telle sorte que leur surface miroite parfaitement, c'est-à-dire qu'ils réfléchissent parfaitement la lumière, ils paraissent d'un jaune de tombac; dans le cas contraire, s'ils sont faiblement, incomplétement éclairés, ils sont d'un rouge ardent.

De toutes ces manières de se comporter, il résulte que les feuillets de l'aventurine sont un précipité cristallin dont les grains sont formés par une masse non pas fragile, mais molle, malléable, opaque et d'un aspect métallique, et sont incrustés dans un verre non transparent, d'une couleur jaune de miel, avec de faibles différences de ton.

Comme on le voit, l'hématinone et l'aventurine ont des propriétés principales communes : la nature cristalline et la couleur qui, suivant les circonstances, est jaune et brillante ou

rouge clair et mat. La grande différence qui existe dans l'aspect de ces deux verres provient de ce que, dans l'hématinone, les cristaux sont petits et très-rapprochés les uns des autres, tandis que dans l'aventurine ils sont grands et relativement clair-semés; les cristaux de l'hématinone sont presque également développés dans leurs trois dimensions; ceux de l'aventurine ne présentent que des surfaces; la troisième dimension est presque nulle. Par suite de cette différence dans la forme des cristaux, ceux de l'hématinone ont des facettes peu miroitantes et peu étendues; dans l'aventurine, au contraire, les facettes des cristaux sont grandes et très-brillantes. Il s'ensuit que l'hématinone, agissant sur l'œil nu par un plus grand nombre de surfaces de son précipité, paraît rouge; dans l'aventurine, au contraire, l'œil ne voit que les facettes jaunes, que leur nombre, leur éclat et leur couleur fait beaucoup mieux ressortir.

Certaines aventurines, comme celles des objets d'art vénitiens des fabriques de Murano, dans lesquelles les feuillets cristallins sont très-nombreux et très-compactes, semblent comme remplies d'une écume dorée. Là où le précipité de feuillets se forme très-rapidement et où le verre est rempli de cristaux infiniment petits et extrêmement denses, les innombrables réflexes s'entremêlent et produisent l'effet d'une couleur mat (jaune serin ou d'argile), dont il a été question. On comprend que, dans l'une comme dans l'autre sorte de ces verres, la couleur de la masse du verre joue aussi un certain rôle, quoique secondaire.

Pas plus que pour l'hématinone, la formation de l'aventurine ne dépend de la dose de cuivre employée usuellement. Ainsi qu'on l'a déjà montré, les fontes de verre, avec cette quantité de cuivre (4 à 5 pour 100 d'oxyde), donnent, par la fusion, les mêmes masses hépatiques que les compositions avec 1 et 9 pour 100.

Comme l'hématinone encore, l'aventurine est moins le produit de la fusion que du refroidissement du verre fondu; mais les conditions du refroidissement diffèrent essentiellement pour les deux verres.

Tous les deux ont besoin, pendant la fusion, de la température du rouge blanc naissant pour fournir un verre propre pour la transformation subséquente. L'état désigné sous le nom d'*hématinone* commence à la seconde phase du refroidissement, et se développe aux températures du ramollissement et aux températures inférieures. Ce développement est d'autant plus complet que cette phase est plus prolongée et que la fritte est plus riche en cuivre. L'état du verre nommé *aventurine* appartient, au contraire, à la première phase du refroidissement, à partir du plein flux en incandescence blanche jusqu'au commencement de la solidification; il se développe le mieux lorsque cette première phase est rendue aussi lente que possible et que l'addition de cuivre est modérée (environ 4 à 5 pour 100).

L'hématinone est le produit d'une cristallisation dans un verre demi-mou et presque solide; l'aventurine est formée par les cristaux abandonnés par un verre liquide. C'est pourquoi, sur une petite échelle, la meilleure manière d'obtenir l'aventurine c'est, après une fusion suffisante du verre, de recouvrir le feu et le creuset d'une couche épaisse de cendre, de fermer et de calfater toutes les ouvertures, et d'abandonner le tout jusqu'au lendemain. En cas de réussite, le creuset, retiré du feu, est encore en incandescence sombre; dans le cas contraire, il n'est que modérément chaud et le verre présente l'aspect de l'hématinone; il est plutôt rouge que brun; il ne renferme pas de paillettes, mais il est trop pauvre en précipité pour paraître rouge sanguin.

Si, notamment, la fermeture du tirage n'a pas été suffisante, la première phase du refroidissement, où les différences de températures sont très-grandes, se passe trop vite; la seconde phase, où ces différences ont déjà beaucoup perdu de leur importance, est alors naturellement beaucoup plus lente et par cela précisément favorable à la formation de l'hématinone.

Par le recuit à la température du ramollissement, la masse de l'aventurine ne se colore en rouge dans aucune circonstance, ce qui prouve qu'elle ne renferme plus d'oxyde de cuivre réduit disponible. Lorsque l'aventurine réussit, le produit de la réduction de l'oxyde de cuivre se sépare parfaitement à l'état de feuillets cristallins. L'aventurine bien formée parcourt aussi lentement la seconde phase du refroidissement; mais, malgré cela, il ne se forme pas d'hématinone, parce que la matière qui pourrait la produire est entièrement cristallisée.

La couleur jaune brun de la masse vitreuse de l'aventurine provient de l'oxyde de fer, si cet oxyde a été employé comme agent réducteur; mais elle provient, en général, de la présence de tout agent de réduction, car ce n'est que par l'oxydation que le verre peut être maintenu incolore; sans quoi le charbon ou les gaz carbonés le colorent en jaune brun. A l'œil nu, la couleur de la masse vitreuse de l'aventurine se mélange d'un reflet rouge qui disparaît sous le microscope, si on regarde à travers les interstices laissés entre les feuillets. (Le reflet rouge est dû à ce que les feuillets mats sont translucides, et que par transparence ils sont rouges.)

La production de l'aventurine n'exige pas une composition du verre déterminée; il peut contenir ou non de l'oxyde de plomb, et la dose de cet oxyde peut y varier à volonté.

Dans les dix-huit fusions diversement exécutées dans notre laboratoire, on a employé les compositions suivantes :

	I		II		III
Sable	150	Sable	67.3	Sable	80
Craie	35.5	Chaux	9	Chaux	8
Carbonate de soude calciné.	80	Litharge	1	Carbonate de soude	18
Carbonate de potasse	14	Carbonate de soude	12	Carbonate de potasse	9
Salpêtre	20	Carbonate de potasse	7		
	299.5		96.3		115
Additionné de :		Additionné de :		Additionné de :	
Oxyde de cuivre	13	Oxyde de cuivre	5	Oxyde de cuivre	4
Limaille de fer	4.5	Battitures de fer	5.5	Battitures de fer	6

La composition III est un mélange approprié au travail du four à fusion avec haute cheminée qui servait pour les expériences. La composition II est calculée d'après les analyses de Kersten. La composition I, une de celles qu'indique Hautefeuille, est très-recommandable. La limaille ou les battitures de fer étaient enveloppées dans du papier et rapidement plongées dans le verre parfaitement fondu. Dans tout le reste du traitement, on a également suivi les prescriptions de Hautefeuille, qui se sont montrées très-utiles (couverture du feu avec de la cendre, etc.). Cependant, sur une petite échelle, où l'on est moins maître de la température et de la marche du refroidissement, il est toujours difficile d'obtenir une belle aventurine avec des feuillets grands et nettement formés.

D'après les faits cités plus haut, dans la partie vitreuse de l'aventurine, il ne peut plus y avoir de cuivre dans un état propre à la coloration rouge ou à la formation de l'hématinone; il n'y en a même plus à l'état d'oxyde, ou il n'y en a qu'une quantité insignifiante, car autrement la couleur du verre devrait passer au vert-bleu. Le cuivre passe donc totalement ou à très-peu près dans le précipité. L'aventurine qu'on employa pour en déterminer la dose était d'une provenance inconnue, pas très-belle, mais avec des paillettes d'une grosseur peu commune.

$1^{gr}.054$ de ce verre donnèrent $0^{gr}.0405$ de bisulfure de cuivre, correspondant à $0^{gr}.0323$ de cuivre métallique ou 3.068 pour 100. Schnedermann avait trouvé 2.6 pour 100, et Kersten 4 pour 100.

A une chaleur modérée, l'aventurine peut, sans s'altérer, être travaillée, tissée, doublée, etc., comme l'attestent de nombreux objets d'art en verre. Lorsqu'on l'expose pendant longtemps à une chaleur plus forte, et déjà, à la flamme de la lampe d'émailleur, les cristaux disparaissent complétement, l'aventurine se transforme en un verre homogène couleur de mélasse, et peut facilement être maintenue dans cet état par un refroidissement brusque (par le doublage à la lampe d'émailleur, la trempe dans l'eau froide).

Si l'aventurine fondue et limpide est exposée au feu pendant plus longtemps encore et que la température baisse graduellement, de manière qu'à la fin elle se trouve seulement dans la flamme fumante et sans vent (comme à l'état d'une goutte au bout d'une tige de verre), elle se transforme, de dehors en dedans, en une hématinone rouge vif d'un grand éclat, surtout à la lumière réfléchie et sous le microscope.

De l'aventurine du commerce avec des feuillets très-fortement développés et de l'aventurine

préparée par nous, dont les cristaux étaient peu formés, ont donné les valeurs suivantes pour les longueurs des côtés des triangles dont les angles n'étaient pas tronqués ; dans les plus grands, cette longueur était de $0^{mm}.13$ à $0^{mm}.1$; dans les plus petits, elle variait de $0^{mm}.03$ à $0^{mm}.04$.

6. — Nature des précipités dans les verres colorés en rouge par le cuivre.

Les chapitres précédents ont fait suffisamment ressortir les ressemblances qui existent entre les différents précipités contenus dans les verres colorés par le cuivre, — depuis le léger voile des verres de rubis du commerce, les couleurs de moufle ressemblant à la cornaline et les flux hépatiques, jusqu'à l'hématinone et l'aventurine. Non-seulement les précipités de tous ces verres se ressemblent par leur couleur, leur éclat et leur opacité absolue, mais ils peuvent se transformer les uns dans les autres; ils ne sont donc qu'un seul et même corps, comme l'avait déjà admis de Pettenkofer pour les derniers de ces verres.

Il reste maintenant à connaître ce corps, à savoir en quoi ce précipité consiste. Pour la solution de cette question, le meilleur point de repère est évidemment l'aventurine, dont les cristaux sont les plus propres à être étudiés.

Wœhler, qui s'est occupé de cette question, en 1843, a considéré les feuillets cristallins de ce verre comme n'étant autre chose que du cuivre métallique ; ce qui lui parut autoriser cette manière de voir, c'est l'absolue opacité de ces feuillets, qui sont d'une minceur extrême, et leur ressemblance avec le cuivre métallique précipité des sels d'oxyde de cuivre par l'acide sulfureux ou l'acide phosphoreux (selon lui, ce précipité est formé de cristaux octaédriques qui, vus à un grossissement de quatre-vingts fois, se présentent sous la forme de triangles et d'hexagones (1). Depuis, cette opinion a été de plus en plus abandonnée; elle est pourtant absolument juste).

De Pettenkofer fit d'abord, en 1857, cette objection que, sur des surfaces taillées, l'aventurine n'a jamais de couleur métallique rouge, « ce qui devrait nécessairement avoir lieu si les cristaux étaient du cuivre métallique ». Chaque fois que l'hématinone renfermait du cuivre très-divisé, il l'a toujours vu en globules qui, sur la surface de taille, se montraient avec l'éclat métallique. Selon lui, les corpuscules dans l'aventurine ne sont que de gros cristaux de la combinaison de sous-oxyde de cuivre qui communique la couleur rouge à l'hématinon.

Plus tard (en 1861), Hautefeuille lui-même adopta cette manière de voir, en donnant pour cela plusieurs motifs. Le premier c'est que si ses cristaux étaient du cuivre métallique, l'aventurine donnerait un grain métallique pendant la fusion. Le second motif est tiré de la manière dont l'aventurine se comporte avec la solution de potasse: dans la solution bouillante, le verre, réduit en poudre fine, se dissout; si l'on interrompt l'action de la potasse au moment où la masse du verre seule s'est dissoute, il reste un résidu violet (qu'il prend pour les cristaux précipités) qui devient vert dans l'air, mais qui ne devient pas blanc par les sels de mercure et, par suite, ne se comporte pas comme du cuivre métallique.

Des deux côtés, les objections reposent sur un malentendu. De Pettenkofer ne tient pas compte de la minceur extrême des feuillets cristallins de l'aventurine ; lorsqu'ils tombent de champ sous la taille, il faudrait un œil quatre cents fois plus fort que celui de l'homme pour voir ce miroir étroit ; s'ils se présentent de face, ils sont infailliblement détruits. Quant à Hautefeuille, il ne savait pas que, dans la fusion de l'aventurine, le cuivre des feuillets peut être absorbé de nouveau par le verre et qu'il ne se sépare pas forcément en régule ; ensuite, négligeant le microscope, il commet une erreur en considérant comme des cristaux isolés un précipité arbitraire obtenu par la potasse caustique. La méthode qu'il a suivie est par trop grossière pour un sujet aussi délicat.

Pour pouvoir démontrer quelle est la véritable nature des cristaux, il fallait trouver un réactif tel, que tout en offrant un indice certain de la présence du cuivre métallique, il rendît

(1) En répétant cette expérience, nous avons bien obtenu des précipités cristallins, mais nous n'avons pu y distinguer de formes déterminées, des triangles par exemple. Il y a en outre, dans le mémoire de Wœhler, une faute d'impression à corriger, car on sait que l'acide sulfureux ne réduit pas les sels de cuivre en cuivre métallique.

impossible toute décomposition du verre et toute absorption de cuivre de la masse vitreuse Or, on sait que le verre en poudre est notablement altéré même par l'eau distillée, dans laquelle sa constitution est en partie modifiée. Le réactif dont il s'agit doit donc n'avoir prise uniquement que sur le cuivre à l'état de métal, et sur rien de plus. Une solution de nitrate d'argent dans l'alcool absolu présente précisément cette propriété.

De l'aventurine, pilée dans le mortier d'agate, fut digérée, pendant plusieurs jours, à froid, avec cette solution, que l'on filtra ensuite. Le liquide, acidulé et évaporé à siccité, puis épuisé de nouveau avec de l'eau mêlée d'un peu d'acide nitrique, ne laissa pas la moindre trace de silice et se colora franchement en bleu par une addition d'ammoniaque. Le résidu de la filtration, la poudre vitrée d'un brun gris clair, lavée avec de l'esprit de vin jusqu'à disparition complète de la réaction de l'argent, céda de nouveau à l'alcool une certaine quantité de ce métal lorsqu'on ajouta à ce liquide quelques gouttes d'acide nitrique. Il est donc certain que la solution alcoolique d'argent dissout du cuivre, tandis que de l'argent métallique se précipite dans la poudre vitreuse.

Les cristaux de l'aventurine ne peuvent être que du cuivre métallique ; et l'aventurine est particulièrement favorable à cette réaction parce que, par le broyage, les feuillets cristallins sont extraits et isolés. Dans l'hématinone, cela a lieu à un degré beaucoup plus faible.

Un morceau de l'hématinone de De Pettenkofer, mentionnée plus haut, ayant été traité de la même manière que l'aventurine, ne donna que faiblement la réaction du cuivre, mais donna très-franchement celle de l'argent après le lavage de la poudre rougeâtre en laquelle le verre avait été réduit. Et il est naturel qu'il en soit ainsi, car, à cause de la petitesse et de la forme compacte des cristaux, il n'y en a qu'un petit nombre de mis à nu, et ils ne le sont que par des facettes très-petites. Les parcelles de l'hématinone, quelque finement pulvérisée qu'elle soit, sont, sous le microscope, aussi remplies de cristaux qu'avant le broyage, tandis que dans l'aventurine elles en sont complétement dépourvues.

Il ne saurait donc plus y avoir de doute que tout l'ensemble des phénomènes que présentent les verres fondus avec de l'oxyde de cuivre et des corps réducteurs, repose sur un précipité de cuivre métallique, précipité qui, d'après l'examen au microscope, est à l'état cristallin, mais qui, suivant les circonstances, se compose de cristaux de formes diverses et en quantités différentes, plus ou moins serrés ou clair-semés, et produisant ainsi les divers effets constatés : le trouble du verre de rubis, le flux hépatique, les cristaux de l'hématinone et ceux de l'aventurine. Si donc on est forcé de renoncer désormais à considérer les cristaux comme formés de silicate de sous-oxyde de cuivre, on est d'autant plus tenu à éclaircir cette autre question de savoir quelle est la cause qui produit la précipitation du cuivre métallique, et quelle relation il existe entre cette précipitation et les autres phénomènes.

Si l'on considère que le cuivre métallique (comme on l'a démontré avec le rubis de verre) est fixé par le verre en fusion en présence des corps réducteurs, que les précipités de cuivre cristallisé dans l'hématinone et dans l'aventurine disparaissent très-facilement de nouveau à une température plus élevée; si l'on considère, en outre, que des réducteurs, comme l'étain et la limaille de fer, précipitent, dans les sels de cuivre, non pas du sous-oxyde, mais du cuivre métallique, on ne peut pas se refuser à admettre que le cuivre est, à l'état métallique, soluble dans le verre fondu incandescent.

Avec cette explication, très-simple, très-naturelle et en tous points conforme aux faits, se trouve en même temps expliquée, de la manière la plus claire, l'analogie des verres colorés par le cuivre avec ceux colorés par l'or. Et, en cela, elle fournit une preuve d'autant plus forte de la vérité énoncée, que l'or, quelle que soit la préparation ajoutée à la composition, ne peut, par aucun moyen, se dissoudre dans le verre autrement qu'à l'état métallique.

Les verres dont il est question sont, après le refroidissement, des solutions solidifiées de cuivre métallique ; le rubis d'or est une solution solidifiée d'or métallique, ce que déjà, à l'occasion de ses recherches sur cette dernière sorte de verre, Muller (1) a déclaré comme la seule explication possible du phénomène. Si la solution de cuivre dans le verre rencontre des cir-

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, 1871, t. CCI, p. 117.

constances favorables pour cristalliser, il s'y développe des troubles analogues à celui de la cornaline, de l'hématinone ou de l'aventurine.

Le cuivre, semblable encore en ceci à l'or, ne se dissout qu'à une température élevée. Il se dissout difficilement lorsqu'il est ajouté directement à l'état de métal, beaucoup plus facilement lorsqu'il est employé à l'état naissant comme précipité de l'oxyde par un corps réducteur; dans ce cas, il se dissout beaucoup plus abondamment que l'or et l'argent.

Dans la solution, le cuivre se trouve dans deux états moléculaires différents; ce qui constitue une nouvelle analogie avec l'or. Tel qu'il est fixé directement par le verre à des températures élevées, il n'a sur le verre aucune action colorante. Refroidi brusquement dans le flux en incandescence rouge, le verre se solidifie tel qu'il était, c'est-à-dire incolore ou coloré seulement par des éléments secondaires. Porté subséquemment à l'incandescence modérée (température du commencement de ramollissement), ce verre est envahi instantanément par une couleur rouge sang, parce que le cuivre passe alors dans son second état moléculaire, le seul dans lequel il possède le pouvoir colorant. Cet état moléculaire est évidemment le même que celui du métal brut; et c'est pourquoi il est si favorable à la précipitation du cuivre dans le verre. De sorte que si le cuivre n'est très-soluble qu'aux températures élevées. cela prouve que sa modification non colorante seule est très-soluble, tandis que l'autre ne l'est que fort peu et seulement dans des circonstances spéciales.

Pour opérer le passage de l'un de ces états moléculaires à l'autre, le commencement du ramollissement est suffisant, et la température qui lui correspond est celle qui convient le mieux. Mais, dans ces conditions, la mobilité des molécules du verre n'est pas encore assez grande pour permettre à celles du cuivre de se rapprocher et de se grouper en cristaux. Par suite, le cuivre est forcé de prendre la modification qui le rend colorant, et celle ci de rester dissoute. Le cuivre reste très-difficilement à l'état de dissolution et un effort considérable est nécessaire pour l'y maintenir, c'est ce que prouve le commencement de précipité qu'on rencontre presque toujours dans le verre sous forme de nuage et de voile.

Si le verre de rubis fraîchement fondu est refroidi brusquement, la modification non colorante n'a pas le temps de passer à la colorante; le verre se solidifie tel qu'il était dans le flux incandescent, c'est-à-dire incolore. On voit que l'état de dissolution dans le verre est très-favorable au jeu des modifications moléculaires, et que le verre est un corps éminemment propre à conserver l'une et l'autre des deux modifications.

Si, après le passage à son second état moléculaire, on lui en donne le temps, le cuivre se sépare par cristallisation en grains, à la température du ramollissement modéré (hématinone), en lamelles aux températures supérieures (aventurine).

La cristallisation en feuillets, qui constitue l'aventurine, ne peut avoir lieu que lorsque le verre a abandonné l'état liquide parfait et a acquis un certain degré de viscosité. Cela prouve la distribution égale des feuillets cristallins dans la masse ; car, dans le cas contraire, ils se seraient déposés au fond. Il va sans dire que les précipités cristallins ne peuvent se former qu'à des températures inférieures au point de fusion en cuivre.

La solubilité du cuivre n'est pas détruite par la compacité du métal, mais elle en est rendue beaucoup plus difficile; elle est, au contraire, favorisée par l'état de division. De là, la facilité relative avec laquelle les cristaux déjà formés se redissolvent de nouveau pendant la fusion de l'hématinone.

Si le cuivre est réduit dans le verre à une basse température, comme dans les expériences de coloration au pinceau des tubes de verre, il y est fixé directement dans la modification colorante qui correspond à cette température, et le verre devient rouge immédiatement, sans passer par l'état incolore.

Ajoutons, enfin, ce fait encore que le cuivre métallique précipité de ses solutions, vu au microscope à la lumière réfléchie, ressemble complétement aux précipités des verres colorés en rouge par le cuivre. L'éclat métallique, la couleur rouge vif ou rouge jaunâtre, les réflexes, la forme cristalline, tout s'y retrouve; seulement, on n'y voit pas de cristaux isolés d'aussi grandes dimensions, à cause du groupement arborescent des particules métalliques précipitées.

Une certaine différence est produite par le moyen de précipitation que l'on emploie. Avec

l'étain, le précipité de cuivre est le plus clair et le plus ressemblant aux dépôts étudiés ci-dessus; avec le fer, le précipité est plus foncé, et sous le microscope il est plus rouge que jaune; le zinc donne un précipité d'un brun noir intense, qui est rouge brun sous le microscope. Broyé avec du verre dans le mortier d'agate, le cuivre précipité se comporte encore comme les feuillets de l'aventurine. Déchirés, écrasés et enchevêtrés les uns dans les autres, les cristaux ont leurs facettes détruites et ne peuvent que difficilement être reconnus parmi les débris du verre.

II. — VERRES COLORÉS PAR L'ARGENT.

L'art de colorer le verre au moyen de compositions d'argent est fort ancien, ainsi que les procédés employés qui sont encore les mêmes aujourd'hui qu'autrefois. Il date des premières époques de la peinture sur verre employée pour les vitraux d'églises. Cet art, si utile au peintre sur verre et qui a toujours été pratiqué au pinceau, doit son existence à cette particularité que la coloration par les préparations d'argent peut, sans lui faire subir la moindre altération, s'opérer sur du verre déjà formé et même taillé et poli; et cependant la couleur ne reste pas à la surface du verre comme les couleurs de moufle; elle pénètre, au contraire, dans sa substance.

La facilité avec laquelle le verre se colore par l'argent est extrêmement considérable; et cela à des températures où toute fixation de couleur devrait être regardée comme impossible. La couleur que les préparations d'argent communiquent au verre est un jaune très-agréable et parfaitement transparent, qui, suivant l'intensité de la coloration, est plus ou moins foncé et peut atteindre l'orangé. Le procédé conservé par la tradition est très-simple et d'une exécution très-commode. On triture du chlorure d'argent avec de l'argile et de l'eau, de manière à former une bouillie homogène qu'on applique comme une couleur ordinaire avec un pinceau. Il suffit d'exposer le verre avec l'enduit desséché pendant une ou plusieurs heures, à une température à laquelle il se ramollit à peine.

L'enduit qui, à cette température, n'adhère en aucun point, peut être enlevé par le lavage, et le verre, sans avoir rien perdu de ses qualités, est bien également coloré. Un autre avantage considérable, c'est que, l'application de la bouillie de chlorure d'argent se faisant avec le pinceau, la coloration peut s'exécuter d'après un dessin quelconque. S'il s'agit de colorer des surfaces entières, par exemple du verre à vitre, on verse tout simplement la bouillie sur le verre et on le répand en imprimant à la plaque de petites secousses. C'est un procédé facile, exigeant peu d'exercice, et la réussite dépend de conditions faciles à remplir. Ces conditions sont: la manière de faire la préparation d'argent, un contact intime et égal avec le verre, et la température dans le moufle pendant la cuisson.

Dans l'étude scientifique de la coloration du verre par l'argent, en outre de la connaissance exacte de ces conditions, il s'agissait encore d'établir la nature, longtemps ignorée, de cette coloration. *A priori*, la manière dont elle est produite peut être conçue de deux manières: ou les portions du mélange appliqué pénètrent dans le verre et opèrent la coloration dans son intérieur, ou bien ce mélange n'agit que par le simple contact superficiel, par lequel, sous l'influence de la chaleur, il modifie les éléments du verre et le fait paraître jaune.

Quant à la préparation d'argent, à côté du chlorure, on emploie déjà dans la pratique l'oxyde de ce métal. Dans les expériences qui vont être décrites, on y a joint encore l'argent métallique. Ces expériences ont été exécutées dans un moufle de notre laboratoire (ayant 26 centimètres de largeur, 13 de hauteur et 40 de profondeur), et, à peu d'exceptions près, sur des carreaux de verre à vitre ordinaire.

Une plaque de verre, enduite d'un mélange de chlorure d'argent et d'argile fraîchement précipité, a été colorée uniformément en jaune après une calcination de plusieurs heures. L'effet du moufle a donc répondu aux exigences de ce mode de coloration.

Une autre plaque de verre, chauffée au rouge modéré pendant une heure et demie, avec une bouillie de chlorure d'argent, d'oxyde de fer et d'argile, sortit du feu avec des bords et des angles très-tranchants (blessant littéralement les doigts). Après le nettoyage de la surface pour enlever l'enduit restant, le verre n'était pas coloré d'une manière unie, mais présentait cependant de nombreux points jaunes.

Donc, avec le chlorure d'argent, la coloration a déjà lieu au rouge sombre, où les bords tranchants ne s'émoussent encore nullement; la coloration complète se fait à une température un peu plus élevée, mais à laquelle non plus la plaque ne se courbe pas encore. Que le chlorure d'argent fût trituré ou non avec de l'argile et de l'oxyde de fer, les choses se passaient exactement de la même manière et ne présentaient aucune différence dans les résultats. L'enduit n'adhérait nulle part, et on pouvait facilement en débarrasser le verre en le lavant; il contenait encore du chlorure d'argent.

Lorsque les plaques déjà colorées furent soumises plusieurs fois de suite à la même opération, la couleur augmenta d'abord et se rapprocha du jaune orangé; à la troisième fois, les plaques avaient un reflet bleu opaque qui paraissait provenir d'un trouble.

On obtint des résultats exactement pareils avec de l'oxyde d'argent précipité du nitrate au moyen de l'eau de baryte.

Appliqué de la même manière que le chlorure, l'oxyde d'argent ainsi obtenu donna la même couleur jaune plus ou moins intense, suivant les circonstances. Il résulta d'expériences comparatives que, dans des conditions égales, le pouvoir colorant de l'oxyde d'argent est plus grand que celui du chlorure. Dans deux essais différents, on enduisit une moitié d'une plaque de verre avec du chlorure, et l'autre avec de l'oxyde. Dans les deux cas, la coloration du côté de l'oxyde était notablement plus forte.

Dans l'une de ces expériences, la température avait été maintenue si basse, que les bords du verre étaient restés tranchants; le chlorure d'argent donna seulement des points jaunes et de petits flocons, tandis que le côté de l'oxyde était coloré d'une manière continue et intense.

Dans ce qui précède, il ne s'agit que des procédés suivis dans la pratique, qu'on a vérifiés et éclaircis. Nous abordons maintenant une question dont l'intérêt est purement scientifique, c'est celle de savoir si l'argent à l'état métallique possède également le pouvoir colorant.

Les premières expériences dans cette direction ont été faites avec du verre argenté. Un verre de montre, argenté au moyen de l'aldéhyde, et des morceaux de verre à vitre (quatre morceaux de verre différents), argentés par la méthode de Liebig, donnèrent un jaune très-beau, mais d'une obtention difficile.

Une expérience comparative a été faite simultanément avec deux plaques de verre, l'une argentée, l'autre recouverte de chlorure d'argent. Le chlorure donna une coloration parfaite; l'argenture, seulement des points jaunes.

Cependant, on peut produire une coloration continue avec l'argenture; il suffit pour cela d'un traitement convenable, notamment d'une argenture pas trop mince.

Ce procédé de coloration présente une grande difficulté qui consiste en ce que l'argenture, même épaisse, disparaît au feu avant qu'elle ait le temps de réagir sur le verre. Elle se déchire et ne reste sur le verre qu'à l'état de lambeaux séparés. Ces lambeaux ne touchant le verre que par portions et imparfaitement, il en résulte une tendance à la coloration sous une forme de taches. Dans une seule expérience, avec une argenture très-mince, celle-ci disparut entièrement après la cuisson; dans tous les autres cas, il y avait toujours un résidu d'argent mat sur le verre.

Pour éviter l'inconvénient de la disparition de la pellicule métallique, on remplaça, dans une seconde série d'expériences, l'argenture par une couche d'argent métallique précipité (par le nitrate d'argent et la glucose). Sous cette forme, l'argent seul donna une coloration continue, mais faible; la plus grande partie du métal, d'un blanc mat, était restée sur le verre. Trituré avec de l'argile, afin de le mieux diviser, l'argent précipité donna de bonnes colorations continues, foncées et quelquefois intenses.

Le pouvoir qu'a l'argent métallique de colorer le verre comme le chlorure et l'oxyde d'argent une fois constaté, il restait encore à rechercher si l'action de l'air, c'est-à-dire de l'oxygène, est nécessaire pendant l'opération. A cet effet, dans un tube de verre argenté intérieurieurement, on chassa complétement l'air au moyen d'un courant d'hydrogène, et on chauffa assez fortement le tube pendant un temps prolongé. Le tube fut coloré en jaune aussi bien qu'au contact de l'air. Donc, pour colorer le verre, l'argent métallique suffit, sans autre condition que le contact avec le verre et une certaine température.

La nature du verre n'influe pas sur la production de la couleur, qui réussit également sur le verre à vitre, les glaces, le verre de Bohême, le cristal de plomb. Les verres très-réfractaires paraissent cependant faire exception, du moins à la température du moufle. Un couvercle de creuset en porcelaine ne put être coloré ni par l'argent précipité, ni par le chlorure (tous les deux mélangés avec de l'argile). Certains verres du commerce se comportent aussi d'une manière particulière lorsqu'ils sont longtemps chauffés au rouge dans le moufle. Ainsi, par exemple, un morceau de glace taillée, coloré avec le chlorure d'argent, présenta à sa surface, après la cuisson, un précipité particulier qui se laissait facilement enlever par le lavage et qui, à côté d'un excès de chlorure d'argent, contenait du sulfate de chaux. Ce phénomène est, d'ailleurs, indépendant de la coloration et n'a été observé qu'une seule fois.

Une certaine influence sur la réussite de la coloration est exercée par l'état de la surface du verre. Une plaque, rendue rugueuse à dessein, ayant été soumise à la cuisson simultanément avec une plaque non taillée (toutes les deux étaient argentées), donna une coloration beaucoup plus faible ; comme on pouvait le prévoir, la rugosité de la surface empêche le contact intime de l'argent avec le verre, surtout dans la coloration par l'argenture. Sur la tranche du verre, la coloration par l'argent seul paraît être tout à fait superficielle et sans épaisseur appréciable. Mais, avec un grossissement, on voit distinctement qu'elle pénètre jusqu'à une certaine profondeur. Si l'on répète deux fois l'opération sur une même plaque de verre, la couche jaune acquiert une épaisseur bien visible, même à l'œil nu.

Les expériences, dans lesquelles le véhicule pour l'application de la préparation d'argent avait été supprimé, et spécialement les essais avec le verre argentifère, démontrent que ce ne sont point des éléments du véhicule, mais l'argent seul qui opère la coloration. Une autre preuve en a été fournie par l'analyse chimique qualitative d'une plaque de verre (coloré avec une légère argenture). Pour ne pas être embarrassé par tout le poids (environ 20 grammes) de la partie incolore, on fit dissoudre seulement la couche jaune, en rongeant la surface avec de l'acide fluorhydrique. La solution ainsi obtenue fit reconnaître une dose d'argent bien déterminée.

Ainsi donc, et malgré la basse température, de l'argent pénètre dans le verre à des profondeurs sensibles, et la coloration est en raison directe de cette pénétration.

Quant à la détermination quantitative de cette absorption d'argent par le verre, elle devait pouvoir se faire d'après l'augmentation du poids des plaques employées, en supposant que le verre de ces plaques ne subit pas de perte de poids à la température de la cuisson et pendant la durée de son action. Pour s'assurer qu'il en est ainsi, on fit deux expériences avec des plaques de verre à vitre sans enduit colorant, mais traitées, pour le reste, dans le moufle, comme s'il s'agissait de les colorer. Les résultats furent les suivants :

	I	II
Poids avant la calcination........	20gr.856	20gr.020
Poids après la calcination........	20gr.855	20gr.029
Différence..............	0gr.001	0gr.001

Le poids du verre doit donc être considéré comme constant.

Dans les deux cas suivants, on n'a déterminé que le rapport de l'argent employé pour la coloration à celui pénétré dans le verre (l'augmentation du poids de la plaque). Dans les deux cas, l'argent, pris à l'état de précipité du nitrate par la glucose, a été employé : *a*) seul, et *b*) mélangé avec de l'argile. On obtint :

	Augmentation de poids de la plaque de verre.	Reste d'argent. dans l'enduit.	Total.
a)	0gr.0110	0gr.6648	0gr.6758
b)	0gr.0105	1gr.4040	1gr.4145

La quantité d'argent absorbé par le verre (l'accroissement du poids de la plaque) est donc dans *a*) de 1.62 pour 100, et dans *b*) de 0.74 pour 100. Le reste du métal non fixé, après une heure et demie de cuisson, forme dans *a*) les 98.38 pour 100, et dans *b*) les 99.26 pour 100 de l'argent appliqué avant l'exposition au feu. Il faut donc très-peu d'argent pour produire une coloration jaune intense.

Dans une autre série d'expériences, on détermina l'accroissement du poids du verre et, par suite, la quantité de l'argent absorbé, par rapport à l'étendue de la surface colorée. On étudia également, à cette occasion, le cas d'une coloration par plusieurs cuissons successives.

I. — Plaque de verre à vitres. — Première coloration avec du chlorure d'argent et de l'argile au rouge sombre (une plaque de verre à glaces argenté, placée à côté dans le moufle, n'avait, dans le même temps, pris aucune couleur).

Deuxième coloration au rouge sombre. Des plaques de verre à glaces, disposées à côté, n'avaient que des points jaunes.

Troisième coloration au rouge intense. A côté, était placée une plaque moitié argentée, moitié enduite de chlorure d'argent; elle était fortement colorée sur la partie du chlorure; dans la moitié argentée, elle était restée incolore. Après la troisième coloration, la plaque de verre à vitres avait une couche janne et paraissait comme doublée.

II. — Plaque de verre à vitres avec chlorure d'argent et argile, colorée six fois de suite au rouge sombre. La couleur devient d'abord plus foncée. A la quatrième coloration, elle prend un reflet bleuâtre opalin qui augmente dans les colorations suivantes.

III. — Plaque de verre à vitres argentée par le procédé Liebig. Par une première cuisson dans le moufle, au rouge naissant, ni coloration ni augmentation de poids. Par une seconde opération (simultanément avec IV), il y eut coloration. La plaque reposait sur des morceaux de porcelaine; elle était un peu recourbée, donc elle avait été chauffée jusqu'au ramollissement.

IV. — Plaque de verre à vitres argentée et traitée dans le moufle comme la plaque III.

V. — Plaque de verre à vitres argentée; rouge modéré.

VI. — Plaque de verre à vitres argentée sur les deux côtés, reposant sur de petits morceaux de porcelaine; rouge modéré.

VII. — Plaque moitié avec du chlorure d'argent, moitié avec de l'oxyde, au rouge faible pendant une heure et demie. Les bords sont restés tranchants. La moitié avec le chlorure avait des points jaunes, la moitié avec l'oxyde fortement et également colorée.

VIII. — Plaque avec surface non modifiée, et une autre rendue rugueuse; toutes les deux traitées dans le même feu avec du chlorure d'argent.

NUMÉRO DE L'EXPÉRIENCE.	DIMENSIONS de la surface colorée en centimètres carrés.	AUGMENTATION du poids de la plaque, en milligrammes.	MILLIGRAMMES d'argent par 100 centimètres carrés	NOMBRE de centimètres carrés colorés par 1 milligramme d'argent.	POIDS de la plaque seule, en milligrammes
I. Première coloration	170.9	48.0	28.1	3.56	67.946
Deuxième —	»	18.0	10.5	9.50	»
Troisième —	»	128.0	74.9	1.33	»
II. Première —	136.8	83.0	60.7	1.65	71.280
Deuxième —	»	23.0	16.8	5.95	»
Troisième —		48.5	35.4	2.82	»
Quatrième —	»	91.5	66.9	1.49	»
Cinquième —	»	50.0	42.4	2.36	»
Sixième —	»	126.0	92.1	1.07	»
III.	102.6	8.0	7.8	12.83	52.092
IV.	61.5	16.0	26.0	3.85	37.118
V.	102.6	5.5	5.4	18.65	35.1105
VI.	246.2 (1)	8.0	3.2	30.78	37.953
VII.	30.8	7.5	24.4	4.10	38.741
VIII. Surface lisse...........	»	13.0	»	»	44.798
— rugueuse.......	»	7.0	»	»	44.707

(1) Sur les deux faces à la fois.

Les résultats de ces expériences, ainsi résumés, montrent très-clairement les conditions dont dépend la quantité d'argent absorbé. Ces conditions sont :

1° En premier lieu, la température. Dans l'expérience I, l'augmentation du poids de la même plaque de verre qui était de 18 milligrammes dans la deuxième coloration, s'élève à 128 milligrammes, c'est-à-dire sept fois plus, au rouge intense de la troisième. Comme le montrent les expériences II et III, dans lesquelles la préparation argentine et le traitement étaient identiques, l'augmentation du poids est très-sensible au changement de température, car les variations n'y peuvent être produites que par des différences de chaleur que l'œil ne peut plus distinguer. La coloration par l'argent pourrait donc fournir un pyromètre très-précis, s'il n'était pas aussi difficile de maintenir égales les autres conditions.

2° L'intimité du contact de la préparation d'argent avec la surface du verre et son maintien pendant toute la durée de la cuisson. L'inégalité du pouvoir colorant des diverses préparations, qui est le plus fort dans le chlorure d'argent et le plus faible dans l'argent métallique, n'est que la conséquence de l'inégale divisibilité et de l'inégale adhérence de ces compositions avec le verre. C'est ce qui devient surtout visible, dans les expériences depuis III jusqu'à VIII inclusivement. Ce n'est que par une élévation très-lente de la température que l'on peut empêcher que l'argenture ne se déchire en morceaux, à peine adhérents, et ne disparaisse en partie ; même dans le cas où l'on réussit le mieux, l'argenture a toujours plus de tendance à se détacher de la surface du verre qu'à s'y fixer. C'est à ce seul fait qu'il faut attribuer la différence des résultats dans les plaques III et IV, toutes deux cuites avec de l'argenture et dans le même feu. L'épaisseur de l'argenture y contribue naturellement aussi.

3° La nature du verre et de sa surface se rattache étroitement à la condition 2. Plus la surface est polie et inaltérable au feu, plus elle est favorable à la coloration. Dans les mêmes conditions, une plaque à surface rugueuse prit deux fois moins de couleur qu'une plaque à surface polie (Exp. VIII). La rugosité de la surface est aussi défavorable au contact de l'enduit avec le verre que les incrustations produites par l'altération de la substance même de la surface.

La coloration du verre par fusion avec des préparations d'argent n'est pas connue dans l'industrie verrière. C'est que les verres ainsi colorés sont d'une couleur trop pâle, impure et même désagréable ; par suite, ils ne se prêtent pas aux productions de l'industrie ; mais, en revanche, ces verres sont importants au point de vue scientifique.

Les verres avec ou sans plomb fixent les préparations d'argent, en fusion ignée, et cela indifféremment, que l'agent employé soit le chlorure d'argent, l'oxyde ou l'argent métallique.

Les produits de la fusion sont, après le refroidissement dans le creuset, plus ou moins troubles et diversement colorés ; tantôt leur couleur est d'un blanc sale, passant au jaune et au gris, produisant l'aspect de l'émail, tantôt le verre, plus transparent et moins trouble, est gris brunâtre, vert brun, bleuâtre, ou brun jaune. Le trouble, du moins lorsqu'il est épais et semblable à l'émail, n'est pas uniformément distribué, mais forme des veines dans la masse transparente du verre.

On trouve aussi de l'argent isolé sous forme de globules.

Très-ordinairement, la masse du verre dans le creuset est, en différents points, très-inégale par sa couleur et la densité du trouble.

Du verre de plomb fondu avec 2 pour 100 d'oxyde d'argent, pendant une heure et demie, dans le fourneau à vent portatif, et versé aussi chaud que possible dans beaucoup d'eau, éclata, en se solidifiant, en parcelles dont les unes étaient incolores et les autres d'un beau jaune pur et saturé.

Si le verre ainsi trempé est chauffé doucement jusqu'à la température à laquelle ses bords s'arrondissent, la couleur devient beaucoup plus sombre et atteint un ton d'ambre très-foncé, et avec un reflet rouge. Chauffé plus fortement jusqu'au point de fusion, le verre devient plus ou moins trouble.

Le verre non trempé est opaque comme l'émail, d'un blanc jaune impur, et parcouru par des veines transparentes jaune orange. Fondu comme doublé dans un tube de verre et soufflé, il est clair par transparence et, suivant l'épaisseur de la couche, coloré par réflexion :

c'est un bel opale bleuâtre (1). Fondu en perle et trempé dans l'eau, il se solidifie en un verre limpide, jaune ou grisâtre. Vu au microscope, en petits morceaux et par transparence, le verre blanc porcelainé apparaît d'un gris de fumée trouble avec des points jaunes ; à la lumière réfléchie, il est d'un blanc jaune clair, avec un trouble très-fin et peu épais, et ressemble à un bloc de glace impure qu'on éclairerait fortement. Tel est son aspect à un faible grossissement de quatre-vingts fois. A un grossissement plus fort, de cinq cents à huit cents fois, le trouble commence à se résoudre en une granulation dans une masse jaune ; de distance en distance, on voit des corpuscules plus grands, d'un vif éclat, blancs, brillants, et sans doute cristallins, et qui sont entourés d'auréoles, et quelquefois disposés en rangées. Les auréoles sont des taches incolores formées par la résorption du jaune dans la masse du verre.

Si le verre fondu avec une préparation d'argent est refroidi comme le verre que l'on transforme en aventurine (en le couvrant de cendre, etc.), l'aspect à l'œil nu n'est changé qu'en ce que, sur plusieurs points, il y a des taches plus claires et transparentes, et le trouble ne forme plus que des raies très-légères. Vues par transparence, à un faible grossissement, ces raies se composent d'une masse incolore ayant des taches nuageuses jaunâtres avec un reflet bleu, et dans laquelle sont semés de gros points noirs. Ces derniers sont clair-semés et distribués d'une manière uniforme : ils sont tous de même grosseur, et en projection aucune de leurs dimensions ne prédomine sur les autres. Avec un grossissement plus fort, sans pouvoir leur reconnaître de forme géométrique déterminée, on voit cependant qu'ils sont anguleux. A la lumière réfléchie, les points paraissent blancs, très-brillants et avec des réflexes qui, d'après leur figure pointue, ne peuvent provenir d'une forme globuleuse. Autour de chaque grain, la couleur du verre est disparue dans une certaine étendue, absorbée visiblement par le grain lui-même. Ces grains sont évidemment des cristaux, dont la forme est, autant que l'observation permet de le constater, entièrement semblable à celle qui a été décrite dans l'hématinone de De Pettenkofer.

Toutes les particularités que présente le verre d'argent ont leurs correspondantes dans le verre de cuivre. Comme celui-ci, le verre transparent existe à l'état incolore et coloré (depuis le jaune jusqu'à l'orangé foncé), et passe du premier dans le second par la coloration. Comme dans le verre de cuivre, les précipités dans le verre d'argent peuvent avoir la finesse du plus bel opale, à peine résoluble en points brillants, et affecter la forme de l'émail ou se présenter en gros grains cristallins nettement séparés. Les premiers correspondent à l'hématinone, les seconds à l'aventurine ; la seule différence, en outre de la couleur blanche, c'est que dans le verre d'argent on n'a pas observé de cristaux ayant la forme de lamelles.

L'absorption d'argent métallique, la couleur blanche et l'éclat métallique des précipités du verre d'argent, enfin l'analogie de ses propriétés avec celles du verre de cuivre, laissent peu de doute que la coloration par l'argent ne soit aussi une solution du métal pur dans le verre. Le doute enfin disparaît complétement devant un fait qu'on rencontre fréquemment dans l'argenture du verre. Si l'on vide un tube, par exemple, au premier instant où le métal commence à se dégager, on trouve sur le verre un enduit qui est jaune par transparence, bleu et opalin par réflexion, et qui est formé d'une pellicule d'argent pur, qu'on peut essuyer avec du papier.

Bien que l'argent ne donne pas des tons aussi profonds que l'or et le cuivre, son pouvoir colorant est cependant considérable. D'après les expériences sur la production de l'émail, que nous avons communiquées, 1 milligramme d'argent suffit pour colorer 31 centimètres carrés de verre à vitres, et la division du métal peut sans doute être poussée encore beaucoup plus loin.

La solubilité de l'argent est loin d'être aussi grande que celle du cuivre, mais elle dépasse celle de l'or. D'abord, pour ce qui concerne les couleurs de moufle, une plaque de verre colorée sept fois de suite (numéro 11 du tableau donné plus haut) a absorbé, en tout, $0^{gr}.430$ d'argent. Avant l'application de la couleur, la plaque pesait $71^{gr}.280$, son épaisseur était de

(1) L'excellent opale des verres vénitiens, dont il se rapproche beaucoup, est peut-être obtenu de la même manière.

$2^{mm}.25$ et, d'après la mesure au microscope colorée, sur une couche de $0^{mm}.55$ bien tranchée. D'après cette épaisseur, le calcul donne, pour le poids de la couche colorée, $\frac{0.55}{2\ 25} \times 71.280 = 17^{gr}.428$; c'est donc par cette quantité de verre qui avait absorbé $0^{gr}.430$ ou 2.476 pour 100 d'argent. Le léger état opalin du verre, provenant d'un commencement de précipitation, permet d'inférer que le verre se trouvait à l'état de saturation. A mesure que les cuissons dans le moufle se répètent, l'imprégnation par l'argent pénètre plus profondément dans le verre presque solide, par une sorte de cémentation.

La température à laquelle se fait la coloration est le degré le plus inférieur de la chaleur rouge, par conséquent une température à laquelle l'argent n'agit que comme agent de coloration. Car l'argent pénètre aussi dans le verre sous deux formes moléculaires différentes, comme l'or et le cuivre.

Dans la préparation du verre d'argent par fusion, l'absorption de ce métal ne paraît pas être plus grande que dans la coloration au moufle, car la molécule colorante de l'argent passe dans le verre avec une facilité toute particulière, qui est bien plus grande que celle de la molécule d'or ou de cuivre.

Si les préparations d'argent ne passent pas dans le verre telles qu'elles sont, mais à l'état d'argent métallique, il faut qu'elles y soient réduites. Pour l'oxyde, cela se comprend facilement, puisque à la chaleur il se décompose en argent et en oxygène. Quant au chlorure d'argent, il faut savoir si la réduction est opérée, dans le moufle, par les gaz diffusés ou par le véhicule (l'essence de térébenthine) ou, dans le verre, par les alcalis.

III. — OBSERVATIONS COMPLÉMENTAIRES SUR LE RUBIS D'OR.

Les communications antérieures sur ce sujet, faites de notre laboratoire (1), exigent quelques rectifications complémentaires, dont le besoin est résulté des recherches qu'on vient d'exposer.

Dans ces communications, il est question d'un fait souvent observé dans la fusion du verre avec l'or, et qui consiste en ce que le verre, au lieu de se colorer en rouge, a toute sa masse colorée en noir gris plus ou moins foncé jusqu'au noir pur, opaque et trouble. On interpréta ce phénomène en l'attribuant à la formation d'un précipité d'or d'une ténuité extrême, semblable à celui que produisent, dans les solutions de ce métal, les sels de protoxyde de mercure. Des expériences faites dans cette direction ont même donné appui à cette interprétation. Cependant, des expériences correspondantes, exécutées sur le verre de cuivre, ont démontré, de la manière la plus péremptoire, que ce noircissement du verre ne provient pas de l'or ou du cuivre, mais du plomb, comme cela sera expliqué tout à l'heure avec plus de détails.

La couleur des rubis d'or des verreries varie depuis le violet jusqu'au rouge vermeil ; cette dernière nuance est la plus estimée. Dans le laboratoire, au contraire, on n'obtenait que du verre plus ou moins violet. Dans certaines circonstances, le verre prend encore une troisième couleur : celle d'un beau bleu de ciel lumineux.

La collection du laboratoire de cette ville doit à la bonté de M. le directeur Pohl un très-bel échantillon de ce verre bleu de ciel. Mais j'ignore dans quelles circonstances il a été produit, si c'est par hasard ou à dessein.

D'après ces faits, il semble que l'on peut colorer le verre de deux manières différentes : en rouge et en bleu ; les deux couleurs pouvant se présenter mélangées ensemble dans le verre d'or violet, ou isolées dans les verres rouge et bleu.

Le verre d'or, vu par réflexion et à l'œil nu, varie du rouge brun au brun de foie ; par transparence, il est d'un beau bleu. A la lumière réfléchie, et avec un grossissement de huit cents fois, on ne peut, dans des éclats minces, reconnaître ni la couleur bleue ni un précipité déterminé. On n'y voit qu'un léger trouble brun qui ressemble à une fumée et qui

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, 1871, t. CCI, p. 117.

ne se résout pas en points. Les morceaux épais sont, au contraire, bleus comme à l'œil nu avec un trouble à peine perceptible.

A la lumière réfléchie, l'aspect de ce verre, sous le microscope, est tout autre. Le trouble apparaît comme un nuage lumineux, d'un jaune pur à la lumière de la lampe, et un peu rougeâtre à la lumière du jour; mais ce trouble ne se résout pas non plus en points. Le verre lui-même, c'est-à-dire la masse entourant le précipité, n'a aucune couleur. Le précipité, dans le rubis d'or, est donc compacte, mais d'une finesse extrême, beaucoup plus grande que dans le verre de cuivre hépatique et correspondant à peu près au léger trouble du rubis de cuivre du commerce.

La couleur bleu de ciel du verre d'or, vu par transparence, n'est qu'un phénomène d'interférence, qui doit nécessairement se produire à la sortie de la lumière d'entre les nombreuses particules infiniment petites du métal précipité; c'est ce que prouve l'or précipité dans ses solutions : le liquide, dans lequel ce métal est à l'état très-divisé, est aussi bleu par transparence que le verre traversé par la lumière.

Dans le verre d'or par fusion, si le refroidissement dans le creuset n'a pas été trop rapide, on rencontre souvent des veines opaques rouge brun qui tranchent vivement sur le verre brun noir foncé et plus transparent. A la lumière réfléchie, sous le microscope, elles se présentent comme un trouble serré, semblable à celui de l'hématinone de De Pettenkofer, et non résoluble par le grossissement, tandis que le verre d'or hépatique ordinaire présente un nuage jaune clair lumineux. Même avec un grossissement par lequel, dans l'hématinone de cuivre, la séparation des grains est déjà très-nette, le trouble du verre rouge d'or ne laisse pas encore distinguer de points séparés.

Si le refroidissement est rendu très-lent au feu, on trouve, dans le verre d'or, des places étendues colorées comme l'aventurine de cuivre, mais moins rouges, et ressemblant plutôt à de la cire jaune pâle, et qui déjà à l'œil nu renferme un trouble peu serré. Ces parties se résolvent, au plus faible grossissement, en paillettes séparées, brillantes et très-distinctes (à la lumière réfléchie). C'est l'état du verre d'or correspondant à l'aventurine.

Ainsi, dans le verre d'or, se répètent tous les phénomènes du verre de cuivre: solubilité de l'or dans le verre, états colorant et non colorant, passage de l'un dans l'autre par un recuit, enfin, par le refroidissement lent, des précipités correspondants à ceux de l'hématinon et de l'aventurine.

La solution de l'or métallique n'est abondante qu'aux températures élevées; mais alors l'or pénètre dans le verre à l'état non colorant seulement. Cependant, le verre absorbe aussi directement l'or à l'état colorant à des températures inférieures, c'est ce que prouvent les taches pourprées qui restent après l'usure sur la porcelaine dorée au feu. Quant aux précipités, on comprend qu'ils ne sauraient être aussi bien formés que dans les verres de cuivre; en effet, les quantités d'or dissoutes par le verre sont très-petites (des dix-millièmes), et si, dans le verre de rubis proprement dit, grâce au pouvoir colorant considérable de l'or, elles produisent un grand effet, elles n'en produisent presque aucun à l'état de précipité.

D'après Rose, il y aurait dans le rubis d'or, avant l'apparition de la couleur rouge, du silicate de sous-oxyde d'or; et il suppose que ce composé, stable seulement aux températures inférieures, se décompose aux températures moins élevées et produit la coloration en mettant en liberté le sous-oxyde d'or (1). Cette explication qui, d'ailleurs, n'est ni appuyée par l'expérience ni conforme à l'examen au microscope, laisse inexpliquée la différence entre le rubis d'or coloré en rouge et celui troublé par le précipité.

D'après E.-A. Seely (2), Faraday aurait déjà soupçonné que la coloration de rubis d'or est due à l'or métallique. Il ne m'a pas été possible de trouver dans quel endroit Faraday l'a dit; Seely ne le précise pas.

IV. — VERRES DE PLOMB COLORÉS EN NOIR.

On sait que des baguettes et des tubes de verre de plomb noircissent à la lampe d'émailleur;

(1) *Berliner Akademie-Berichte*, octobre 1847.

(2) *Artizan*, décembre 1871.

on ne remarque pas ordinairement que le noircissement a lieu indépendamment de la réaction de la flamme, c'est-à dire qu'il a lieu aussi bien dans une flamme de réduction que dans une flamme bleue du dard remplie d'air. Le noircissement est limité à la surface ou à une très-faible profondeur et disparaît instantanément, si l'on fond sur le verre incandescent un cristal de salpêtre.

En 1862, Elsner observa, dans la fabrique de porcelaine de Berlin, que, dans la fusion de flux pour la peinture sur porcelaine, il y a aussi coloration noire. Le mélange ordinairement employé pour cette peinture, et qui se compose de minium et de sable de quartz, renfermé dans plusieurs creusets clos, fut exposé au feu de cuite du four à porcelaine. A la sortie du feu, le flux était, dans la plupart des creusets, à l'état d'un verre transparent couleur jaune de cire ; dans un certain nombre, il était d'un noir de poix ; dans d'autres, il était rouge et d'un aspect de cornaline ; enfin, dans d'autres encore, ces trois états du verre se trouvaient réunis dans le même creuset ; à la surface, le verre jaune transparent ; au-dessous, le verre ressemblant à la cornaline, et tout à fait au fond, le verre noir.

La composition des trois verres était identique ; ils étaient formés de 65 pour 100 d'oxyde de plomb et de 35 pour 100 de silice.

Dans les fusions de rubis d'or avec du verre très-riche en plomb, Muller obtint également un flux noir, semblable à celui qu'a décrit Elsner, et dont on a parlé au chapitre sur le verre d'or.

Le même phénomène se répète dans la fusion du rubis de cuivre avec une très-faible addition d'oxyde. La composition pour former le verre était :

Sable	48
Minium	60
Carbonate de potasse	12
Nitrate de potasse	8

Fondue avec 0.04 pour 100 d'oxyde de cuivre et 1 pour 100 d'étain, elle donna deux fois (au four de cuisine et dans le fourneau à vent portatif) un verre devenu noir et trouble après le refroidissement au creuset. Versés dans l'eau, les morceaux fins du verre se solidifièrent à l'état incolore pour se colorer fortement en noir par le recuit. Par le doublage également, le verre devint d'abord très-clair et ensuite noir.

La même composition, avec 0.25 pour 100 d'oxyde de cuivre et 0.75 pour 100 de battitures, fondue à la température rouge clair, donna bien un verre transparent jaune vineux, mais qui noircissait fortement, à la surface, par la calcination dans un courant d'hydrogène.

La double expérience avec le rubis d'or et le rubis de cuivre, ajoutée aux observations qui seront citées plus loin dans ce chapitre, a fait admettre que le noircissement n'a aucun rapport avec la dose d'or ou d'argent, mais dépend de celle du plomb. Et en effet, le verre de plomb de la composition ci-dessus donna, avec 1 pour 100 d'étain, sans cuivre ni or, un noir parfaitement homogène, incolore par l'étonnement dans l'eau, et noircissant de nouveau par le recuit. On peut, de cette manière, obtenir ce verre à volonté. Par contre, on n'a jamais obtenu que du verre ordinaire incolore, légèrement jaunâtre, chaque fois que l'on fondait avec de l'étain du verre qui ne contenait pas de plomb, comme le verre à glaces par exemple ; l'étain formait alors du régule au four du creuset.

Dans le verre de plomb noir, fondu comme on vient de le dire, on trouve donc une couche mince, un peu épaisse sur le bord du creuset, de verre limpide jaune de cire. Le verre incolore, étonné dans l'eau en flux incandescent, se transforme déjà rapidement au rouge visible en un verre très-noir ; le phénomène a donc lieu exactement comme la coloration des verres doublés.

Le verre noir, légèrement grisâtre, est complétement opaque, en couches d'un demi à un tiers de millimètre. Les éclats très-minces semblent seuls transparents sous le microscope, où ils présentent un trouble d'un brun de fumée, qui, par un très-fort grossissement, commence à se décomposer à peine en granulation.

A la lumière réfléchie, l'image du verre, sous le microscope, change complétement ; le voile de fumée brune apparaît comme un nuage blanchâtre et lumineux, mais non résolu en points.

Le verre de plomb fondu avec de l'étain ne changea pas d'aspect, à l'œil nu, par un refroidissement lent dans le feu clos. Il formait le même flux noir brillant ; mais, sous le microscope, son aspect était différent.

Par transparence, un grossissement de quatre-vingts fois y faisait déjà distinguer très-nettement une masse presque transparente, faiblement colorée en brun gris, dans laquelle étaient disséminés, bien séparés, de nombreux points noirs de deux grandeurs différentes. Les plus petits sont en nombre beaucoup plus considérable, les plus grands sont beaucoup moins nombreux. Les uns et les autres ne se présentent pas comme de simples points, mais avec des surfaces, et dans ces surfaces aucune dimension ne prédomine sensiblement sur l'autre. Il n'y a pas de points de grandeur intermédiaire entre les plus grands et les plus petits ; ceux de chacune de ces grandeurs sont parfaitement égaux entre eux.

Sous un grossissement de trois cents fois, la forme des plus grands points est très-distinctement circulaire ; les plus petits ne présentent de forme déterminée par aucun grossissement ; ils paraissent, cependant, être plutôt anguleux et tronqués que circulaires.

Les petits comme les grands points sont très-uniformément distribués dans le verre et mélangés ensemble. Il est probable que les plus gros sont formés par le plomb précipité en gouttelettes au commencement, lorsqu'il est encore fondu, tandis que les plus petits seraient un précipité formé plus tard pendant le refroidissement, où le plomb est déjà solidifié ou n'est plus qu'imparfaitement liquide.

A la lumière réfléchie, les gros et les petits grains se montrent avec des réflexes clairs et brillants qui, même à la lampe, sont blanc grisâtre avec un très-faible reflet jaune. Le réflexe n'occupe qu'une très-petite portion de la facette des grains, dont le reste est obscur, qui sont incrustés dans un voile clair blanchâtre. Ce nuage manque dans le voisinage immédiat des grains plus gros, en sorte que ceux-ci paraissent entourés d'une auréole foncée.

D'après tous ces faits, la couleur noire de verre de plomb est due à des précipités de plomb formant depuis de légers nuages irrésolubles jusqu'à des grains séparés. Les précipités sont complétement opaques, d'une couleur blanc gris clair et d'un brillant métallique, comme ceux des verres fondus avec de l'argent et de l'or. Ces précipités ne se forment que dans les verres très-riches en plomb, et point dans ceux qui ne contiennent pas une dose considérable de ce métal ; leur formation a lieu dans les expériences de fusion, dans le creuset, sous l'influence d'un corps réducteur.

Dans le flux de porcelaine d'Elsner, on a employé exclusivement de l'oxyde de plomb ; dans le verre de plomb de mes expériences, il y avait aussi de la potasse.

A moins d'admettre la réduction de la silice ou de la potasse, l'action du corps réducteur ne peut s'exercer que sur l'oxyde de plomb, qui est si facilement réductible, et le précipité à l'état métallique peut difficilement être autre chose que du plomb pur. Ce que l'on ne sait pas encore, c'est la manière dont se forment les précipités dans les tubes et les baguettes de verre exposés à la flamme de réduction de la lampe d'émailleur.

Mais si le verre noir est un verre avec un précipité de plomb très-ténu, qu'est donc le verre cornaliné rouge observé par Elsner ? Dans mes fusions, ce verre ne s'est jamais produit. Cependant, un fil du verre de plomb, qui était devenu noir par hasard, et rendu incolore par l'étonnement dans l'eau, ayant été exposé pendant longtemps au feu, à l'une des extrémités, s'était coloré en un beau rouge de rubis sur un petit espace entre la portion devenue noire et celle restée incolore. Mais ce verre n'était pas un simple verre de plomb ; il avait été fondu avec 0.04 pour 100 d'oxyde de cuivre, et la couleur rouge provenait sans doute de celui-ci.

Exposé à la chaleur, le verre se colore deux fois : d'abord en rouge par le cuivre, et ensuite en noir par le plomb, et cette coloration est assez intense pour effacer la couleur rouge.

Le plomb ne joue évidemment aucun rôle dans la coloration rouge qui est due exclusivement au cuivre ; c'est ce que prouvent les verres où ce dernier métal est absent. Dans des expériences exécutées uniquement dans ce but, on fit fondre une composition, comme ci-dessus, de :

Sable	48	parties.
Carbonate de potasse	12	—
Nitre	8	—

mais dans laquelle le minium, qui contient toujours du cuivre, fut remplacé par un carbonate de plomb préparé exprès, et, comme moyen de réduction, on ajouta, au verre en fusion limpide, de l'étain exempt de cuivre. Le verre noircit fortement, mais il n'y eut pas de coloration rouge. La production du verre cornaliné chez Elsner ne peut donc être due qu'au cuivre du minium; vu le grand pouvoir colorant du cuivre, une fraction de centième de ce métal est plus que suffisante pour cela. Par l'effet du refroidissement lent, tel qu'il est toujours dans le four à porcelaine, le cuivre s'est séparé à l'état de trouble cornaliné, et dans quelques creusets cette séparation pouvait avoir lieu simultanément avec celle du plomb. Comme la matière est très-liquide et la cuisson dans le four de porcelaine très-longue, une décantation pouvait se produire; le plomb, qui est le plus lourd, s'est déposé dans la partie la plus inférieure, le cuivre, plus léger, au-dessus de lui (le poids spécifique de plomb est à celui de cuivre comme 4 à 3), et la masse superficielle du verre ne renfermait plus aucun précipité et, par suite, était devenue claire et transparente. Les autres différences observées par Elsner, dans les divers creusets, peuvent provenir de la position de chaque creuset dans le feu, de l'action inégale des gaz de combustion, et aussi de l'inégalité du refroidissement.

C'est en raison de la différence de leurs poids spécifiques et de l'égalité de leur composition centésimale que Elsner considéra les trois sortes de verre de plomb comme autant de modifications allotropiques. Mais l'analyse chimique ne distingue pas entre le plomb combiné et le plomb précipité à l'état très-divisé; et puis, il est impossible de fondre un creuset rempli de verre ou silicate de plomb, de manière que la densité du flux soit partout la même. Le microscope seul peut rendre compte de phénomènes de cette nature.

Comme ce ne sont pas tous les verres de plomb, mais seulement ceux qui en contiennent beaucoup qui, sous l'action d'agents réducteurs, peuvent produire des précipités de plomb et devenir noirs, il en résulte que très-probablement, dans ces verres riches en plomb, l'oxyde de plomb doit se présenter à deux états différents : combiné à de la silice ou libre.

Un fait analogue à celui-ci est, suivant toute vraisemblance, entre autres le verre fondu avec de l'oxyde de chrome, dans lequel, pendant le refroidissement, un excès d'oxyde cristallise et forme ce que l'on appelle l'*aventurine de chrome*. En supposant cette hypothèse exacte, le noircissement serait produit seulement par l'oxydation de l'oxyde de plomb libre, que le verre ne dissout qu'à l'état incandescent.

Si, pour ce qui concerne le précipité métallique, les verres de plomb sont en tout analogues, il y a cependant un point par lequel ils en diffèrent essentiellement : c'est la non-coloration du verre par le plomb métallique en dissolution. Le plomb à l'état métallique, cependant, se dissout dans le verre en incandescence ignée; ce qui le prouve, c'est d'abord que, si on l'étonne dans l'eau, le verre est transparent au lieu d'être noir, et ensuite que le verre noir devient transparent et clair par une seconde fusion suivie de l'étonnement dans l'eau, changement qui a lieu aussi dans l'intérieur, où aucune oxydation ne peut atteindre. Le plomb métallique paraît donc se dissoudre dans le verre à l'état incolore et n'exercer sur lui aucun pouvoir colorant.

V. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Des faits exposés dans le précédent mémoire, résultent des vérités importantes, sous plusieurs rapports, pour la connaissance du verre, des métaux et des matières colorantes. Ces vérités se résument comme suit :

1° Certains métaux peuvent se dissoudre tels quels, dans le verre en fusion incandescente, notamment des métaux nobles comme l'or et l'argent, et des métaux des autres classes facilement réductibles, le cuivre et le plomb.

2° L'or, l'argent et le cuivre peuvent pénétrer dans le verre dans deux états moléculaires différents : l'un qui ne colore pas le verre et l'autre qui le colore fortement.

3° L'état moléculaire colorant correspond aux plus hautes températures et à l'état naissant du métal ; l'état moléculaire non colorant aux températures inférieures à l'état solide du métal.

4° La *coloration* par recuit est le passage de l'un de ces états à l'autre sous l'influence de la chaleur.

5° Dans l'industrie, la coloration des verres qui font l'objet de cette étude s'obtient de deux manières différentes : en introduisant le métal dans le verre à l'état non colorant, par la fusion à une haute température, et provoquant la couleur par le recuit ; ou bien en faisant entrer le métal dans le verre directement à l'état colorant, par l'application au pinceau et la cuisson dans le moufle à une basse température.

6° Par le refroidissement brusque, les métaux dissous par fusion se solidifient dans leur état naturel sans aucune modification.

7° Par le refroidissement lent, le métal se sépare sous des formes différentes, suivant les circonstances, mais toujours à l'état pur ; ces formes peuvent être celles d'un précipité très-divisé et de cristaux soit microscopiques, soit visibles à l'œil nu. L'hématinone et l'aventurine sont des verres industriels qui renferment de tels précipités de cuivre.

8° L'or, l'argent et le cuivre présentent, par l'ensemble de leurs propriétés optiques, tant à l'état solide qu'en dissolution, la plus grande analogie avec les matières colorantes minérales et organiques, telles que le bleu de Prusse, l'indigo, les couleurs d'aniline, la murexide, etc.

Cette dernière analogie est assez remarquable et offre matière à des recherches. Beaucoup de matières colorantes jouissent de l'éclat métallique ; ainsi l'indigo et le bleu de Prusse acquièrent, par le frottement avec un corps lisse, l'éclat rouge du cuivre ; les couleurs d'aniline prennent d'une manière parfaite, surtout à l'état cristallisé, l'éclat et la couleur du laiton, du tombac et des bronzes. Le bronzage des peaux colorées avec de l'extrait de bois de campêche repose également sur cette propriété. Ces corps, très-divisés ou en solution, ont une couleur particulière, vive et intense. Les deux couleurs avec lesquelles ils apparaissent à la lumière par transparence et par réflexion sont toujours presque complémentaires.

Pour l'or, l'argent et le cuivre, il y a le même rapport entre leur état métallique et leur solution dans le verre. Ce sont de véritables matières colorantes par voie ignée, d'autant plus que leur densité, et par suite leur pouvoir de réfléchir la lumière, est de beaucoup supérieure à celles des matières colorantes ordinaires à l'état solide. Le grand pouvoir colorant, de ces métaux, surtout de l'or, est en rapport avec leur densité.

Cette remarquable analogie des métaux avec les matières colorantes n'a pas manqué d'attirer l'attention des physiciens. Il y a déjà quelques années que, partant de ce fait que l'ammoniaque liquide (obtenue par la condensation de l'ammoniaque gazeuze) dissout les métaux alcalins avec une couleur rouge ou bleue, C.-A. Seely exprimait la considération suivante :

« *The solution of metal without definite chemical action is almost a new idea in chemistry..... In their relation to light, I suggest, that metals are closely analogous to those dye stuffs, wich show a bronze surface by reflected light* (1). »

Les notions traditionnelles sur le verre, les théories usuelles sur sa nature sont évidemment insuffisantes et ont, de plus d'un côté, besoin d'être développées et complétées pour pouvoir expliquer toute la série de phénomènes qui, jusqu'à ce jour, sont encore autant d'énigmes. Mais, pour arriver à un développement complet et décisif, il sera nécessaire d'étudier encore les émaux, les couleurs employées dans la peinture sur verre et sur porcelaine, l'aventurine de chrome, l'astralite de De Pettenkofer et beaucoup d'autres corps semblables.

---

(1) « La solution d'un métal sans action chimique définie est presque une idée nouvelle en chimie... Il me semble qu'au point de vue de leurs propriétés physiques, ces métaux pourraient bien avoir une étroite analogie avec certaines matières colorantes dont la surface paraît bronzée par réflexion. » (Discours prononcé au meeting de l'Association américaine pour l'avancement des sciences. — *Artizan*, décembre 1871, vol. XXIX, p. 269.)

Cependant, on peut, sans crainte d'être taxé de trop d'anticipation, énoncer dès à présent cette proposition : Les diverses sortes de verre ne sont pas de simples composés amorphes solidifiés : ce sont, dans un grand nombre de cas, des solutions solidifiées de corps simples et composés dans une combinaison liquide à une haute température. (*Journal de Dingler.*)

SUR LES RAPPORTS DE FLUORESCENCE ENTRE LE CHRYSÈNE ET LE PYRÈNE.

Par M. Henri Morton, Ph. D. (1).
Président du *Stevens Institute of Technology*.

Ayant le désir de faire une comparaison entre les propriétés fluorescentes des produits ultérieurs de la distillation du coaltar (goudron de houille) et celles du chrysogène, déjà examinées (voir ce journal, t. III, p. 356), je me suis adressé à M. J.-H.-C. Cheever, surintendant de la fabrique de MM. Page, Kidder et Flechter, à Bull's Ferry, et, grâce à ses bontés et à la libéralité des autres messieurs nommés, qui ont autorisé les expériences nécessaires, j'ai reçu une abondance des matériaux désirés.

Je manquerais à rendre justice au zèle scientifique montré par M. Cheever, si j'omettais de dire que la fabrication de la substance a été l'occasion de plusieurs explosions et de la fonte d'un alambic.

Les substances que je cherchais étaient le chrysène et le pyrène, qui avaient été isolées et étudiées par MM. Græbe et Liebermann, et que l'on trouvera décrites dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1871, t. LXXXI, pp. 285, 315. Les matériaux que ces messieurs ont employés sont décrits comme résultant de la distillation du coaltar jusqu'au coke, un corps solide, jaune, dont la fracture montrait de grandes lames cristallines d'une fluorescence verdâtre.

En traitant ce corps avec du bisulfure de carbone froid, il resta une poudre couleur de soufre consistant principalement en chrysène, le pyrène étant obtenu de la solution.

La matière obtenue par M. Cheever différa tant en caractère général de cette description, que la confiance seule que j'avais de la présence du chrysène et du pyrène, à cause du mode de préparation, m'inspira le courage d'essayer à les extraire. D'abord, le produit de la distillation avait l'apparence d'une poudre couleur de brique, adhésive à un haut degré et devenant, par la pression, la chaleur ou l'action des dissolvants, une espèce de goudron qui sera sans doute, en ce qui regarde sa nature gluante, le *facile princeps* parmi tous les corps semblables.

Une fois introduit dans un vase, il s'y établit en permanence jusqu'à ce qu'un dissolvant l'en sépare.

Une quantité de ce corps à l'état brut étant traitée avec des portions successives de bisulfure de carbone, le résidu après la filtration n'était point une poudre jaune, mais une masse d'un vert foncé et encore collante. Celle-ci fut introduite dans un flacon et traitée avec des portions successives de benzol chaud jusqu'à ce qu'un résidu noir, composé de carbone et d'oxyde de fer, restât seul.

La solution au benzol filtrée chaude déposa par le refroidissement une poudre jaune impure. Deux nouvelles cristallisations de cette poudre dans le benzol donnèrent une poudre claire ayant une couleur jaune citron et composée d'écailles cristallines, minimes, et semblables à la description du chrysène donnée par MM. Græbe et Liebermann.

L'extraction du pyrène de la substance dissoute dans le bisulfure de carbone froid était cependant d'une difficulté beaucoup plus grande, et la réussite est entièrement due à la pa-

(1) Ce mémoire nous est arrivé tout traduit par l'auteur et sans être accompagné du texte anglais.
Dr Q.

tience et l'habileté infatigables de M. W.-E. Geyer, à qui était confiée la préparation de l'une et l'autre substance.

Une quantité de la solution étant introduite dans un flacon, le bisulfure de carbone a été chassé d'abord au moyen d'un bain-marie jusqu'à la dernière portion, que l'on ne pouvait chasser qu'après l'avoir chauffée longtemps dans une capsule de peu de profondeur. On était obligé de conduire cette opération dans un lieu écarté, parce que l'odeur combinée du sulfure et du tar (goudron) était des plus dangereuses.

Ensuite, on a introduit une portion du tar demi-fluide dans un flacon d'une capacité d'environ 1 litre, plein d'alcool à 95° centésimaux, et on l'a maintenue pendant quelques heures à une température d'environ 170° Fahrenheit. La solution alcoolique ainsi obtenue fut alors distillée pour retirer l'alcool et de l'alcool nouveau fut ajouté à la substance dans le flacon. Après avoir deux fois répété cette opération, l'alcool des additions subséquentes forma par le refroidissement un dépôt d'une substance verte, impure, qui fournit, après plusieurs cristallisations dans une solution d'alcool chaud, une poudre brun jaunâtre ayant les mêmes propriétés que le pyrène de MM. Græbe et Liebermann.

Une quantité du résidu goudronneux, qui restait après la distillation de l'alcool, fut traitée avec de l'acide picrique, et il en résulta du picrate de pyrène que l'on sépara de beaucoup de goudron fluide après une longue filtration, et que l'on purifia davantage en le cristallisant de nouveau de sa solution alcoolique. Cette substance, le picrate de pyrène, cristallise avec facilité en longues aiguilles d'un rouge foncé qui sont caractéristiques par leur grandeur et par la facilité de leur formation dans un mélange réfrigérant. Elles sont aisément décomposées par l'ammoniaque étendue qui se combine avec l'acide picrique en mettant à nu le pyrène. Cette substance, qui a été examinée après le chrysène, sera décrite plus en détail après les propriétés optiques de l'autre.

Méthode d'examen.

Pour étudier le spectre de la lumière fluorescente, on s'est servi de l'appareil suivant : Le porte-lumière A (Fig. 1) étant attaché au contrevent d'une fenêtre qui donne sur le sud, le rayon de soleil qu'il jetait horizontalement dans la chambre fut concentré au moyen d'une lentille B, de 12 pouces de foyer. Un appareil (Fig. 2) fut placé à C, qui consiste en une table horizontale circulaire, glissant le long d'une tige verticale et tournant de manière à présenter tour à tour une éprouvette ou une petite fiole à échantillons. La circonférence de la table contient huit porte-fioles et l'on peut ainsi comparer rapidement huit échantillons différents à la fois, la table s'arrêtant dans sa révolution chaque fois, de sorte que l'éprouvette à examiner occupe la position de la dernière à l'égard de la lumière et du spectroscope, ce qui s'effectue au moyen d'un cliquet. Le tout fut placé afin que l'image du soleil se formât sur l'éprouvette ou sur la fiole le plus près possible de la lentille B.

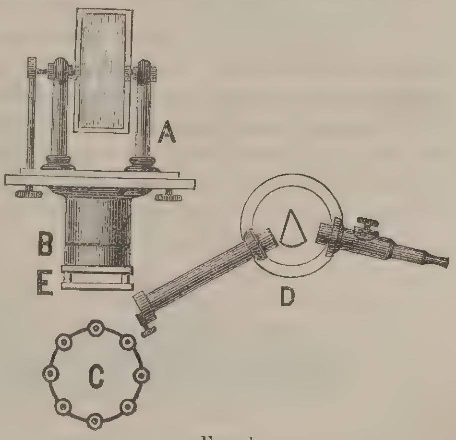


Fig. 1.

Un vase en verre, rempli d'une forte solution d'ammonio-sulfate de cuivre, fut placé entre C et B, et quelquefois on y ajouta aussi un morceau de verre violet. Le spectroscope D, qu'on employa dans ces observations, était pour la plupart celui de Browning, à un seul prisme d'une très-grande dispersion, donnant une portée de 5 degrés entre C et G du spectre solaire ; mais quelquefois on se servit aussi d'un spectroscope à deux prismes semblables, de celui également de Browning, ou d'un autre de Desaga, donnant moins de dispersion. Fréquemment un petit spectroscope à vision directe fut employé pour reconnaître la présence de lignes ou de bandes d'absorption faibles.

Pour examiner les bandes d'absorption, on se servit de la même disposition, excepté que

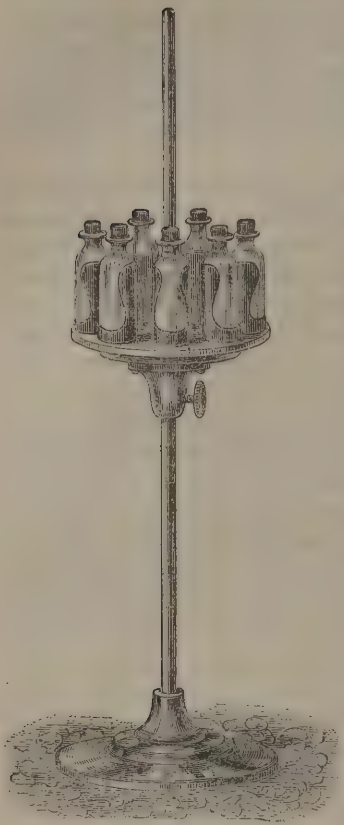


Fig. 2.

le spectroscope occupait la position indiquée dans la figure 3, et que la table était remplacée par une autre ordinaire D, sur laquelle était placée, dans un verre ou dans une bouteille, la substance à étudier. Les bouteilles en verre blanc de la capacité d'environ une once forment des lentilles cylindriques assez convenables à ce but.

SPECTRE FLUORESCENT DU CHRYSÈNE.

La fluorescence de chrysène solide, ayant la couleur jaune clair sus-mentionnée, est très forte, semblable à cet égard à celle du chrysogène ou du thallène. Elle est d'un vif vert jaunâtre et donne un spectre pareil à celui de ces corps, présentant quatre bandes larges, brillantes, fondues et séparées par des intervalles moins vifs.

La position de ces dernières est cependant plus haute dans le spectre que celle des bandes du chrysogène ou du thallène, et la bande bleue supérieure du thallène y manque tout à fait. Ce fait explique nettement la cause de la couleur verte-*jaune* de sa fluorescence générale par rapport à celle du thallène.

Græbe a déjà fait remarquer que la couleur jaune du chrysène n'était pas due au corps lui-même, mais à quelque impureté, et quoiqu'il ne pût éliminer cette impureté par la solarisation de la solution, comme dans le cas de l'anthracène, il réussit à obtenir un chrysène parfaitement blanc à l'aide de certaines réactions chimiques; en employant, par exemple, un peu d'acide azotique ou chromique.

Ces faits ont naturellement donné naissance à une question: cette matière colorante ne serait-elle pas identique avec celle que l'on trouve dans l'anthracène, — le chrysogène, en d'autres mots, — et, sinon, quels sont les rapports entre les deux substances?

Pour obtenir la solution de cette question, il semblait que le seul moyen était de répéter avec soin les observations et les mesures différentes faites sur le chrysogène, avec ce chrysène jaune, et de rapprocher les résultats.

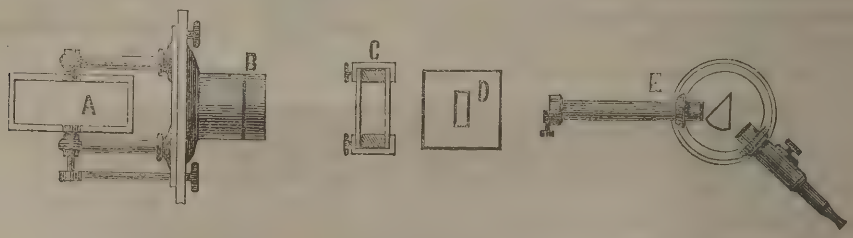


Fig. 3.

Le chrysogène trouvé dans l'anthracène, aussi bien que la matière colorante qui existe dans le chrysène, sont en trop petite quantité et trop difficiles à isoler pour nous donner l'espoir de les obtenir directement et de les étudier.

En comparant d'abord le spectre fluorescent du chrysène avec celui du chrysogène trouvé dans l'anthracène impur, nous trouvons que l'un et l'autre fournissent des spectres avec des bandes semblables, où ces bandes très-fondues ne sont pas séparées par des espaces noirs, mais par des bandes moins brillantes. Il y avait quatre de ces bandes dont les couleurs étaient bleu-vert, couleur d'émeraude, orange et rouge. La division entre les deux dernières

était très-faible. Il semble que la seule différence entre les deux est que les bandes du chrysène sont un peu plus avancées vers le violet du spectre que celles du chrysogène. Les mesures suivantes montreront cela plus clairement :

	1	2	3	4
Chrysogène dans l'anthracène.	41.3	52.4	68.5	82.3
Chrysène (jaune clair)........	41.7	55.0	70.5	85.5

Bien que ce déplacement, ou plutôt cette différence de position soit petite, elle est distincte et évidente. Ajoutez à ce fait, que des échantillons différents obtenus de diverses parties du monde ne fournissent pas une telle différence dans les spectres, après en avoir également enlevé les impuretés les plus grossières, et l'on est porté à croire qu'il y a des différences spécifiques dans les matières colorantes auxquelles ces fluorescences sont dues.

Les effets des dissolvants sur la fluorescence du chrysène ont été étudiés ensuite, et l'on a trouvé, comme dans le cas du chrysogène et du thallène, que les liquides dans lesquels il était dissous, même en petite quantité, donnèrent une riche fluorescence dont la lumière examinée dans le spectroscope montrait un spectre ayant des bandes déplacées plus ou moins vers le bout supérieur du spectre, suivant la nature du dissolvant. La table suivante contient les résultats de cette expérience :

Spectres de la lumière fluorescente fournie par des solutions de chrysène.

Bande illuminée.	1	2	3	4	5
Chrysène solide..................	41.7	55.0	70.5	85.5	.....
Solution dans le chloroforme......	45.6?	56.4	72.4	92.0	112.9
— dans le benzol...........	46.4?	60.3	75.8	92.0	113.7
— dans la térébenthine.....	47.2	62.8	78.4	95.9	116.4
— dans l'éther.............	50.3	64.6	78.1	97.1	116 ?

Il faut ici remarquer qu'il y a dans toutes les solutions une bande brillante supérieure (5) qu'on ne trouve pas à l'état solide en employant la même ou une plus forte illumination.

En comparant les mesures données avec celles faites il y a quelque temps dans les solutions correspondantes de l'anthracène impur, on trouve une correspondance générale et intime non-seulement dans les effets généraux des dissolvants, mais aussi dans la position des lignes. Sans comparaison directe, cependant, on ne serait pas justifié à tirer plus qu'une conclusion générale de ces faits, parce que les bandes sont faibles et moins définies que dans les spectres des substances solides.

MAXIMA ET MINIMA DE FLUORESCENCE.

Lorsqu'on jette un spectre pur sur un écran recouvert de chrysène solide, on aperçoit des maxima de fluorescence en certaines parties, justement comme dans le cas du chrysogène et du thallène. La figure (4), ci-jointe, expliquera cela.

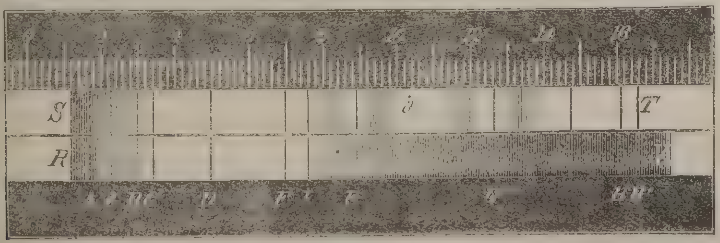


Fig. 4.

On jette un spectre solaire d'environ 1 pouce de largeur et de 7 pouces de longueur sur un écran de papier, et l'on fait ses ajustements jusqu'à ce qu'on puisse distinguer facilement les lignes de Fraunhofer. Ensuite on substitue au simple écran de papier un autre où l'espace ST est recouvert de chrysène. Alors on aura l'apparence indiquée dans la figure.

Dans la partie RV, on verra le spectre solaire ordinaire qui va s'effacer graduellement de l'orange brillant à D jusqu'au violet presque invisible à V, tandis que, dans la partie supérieure à ST, où la même lumière vient éclairer du chrysène, on trouvera la partie supérieure du spectre presque aussi brillante que l'inférieure et d'une couleur verdâtre, où l'on verra bien définies les lignes de Fraunhofer et des espaces d'un éclat particulier près de F, ou entre 8 et 10 de l'échelle, près de A, ou entre 10 et 10.5, et près de G, ou entre 12 et 12.5. Il y aura de plus une portion d'un vert encore plus brillant s'étendant de 13 jusqu'à un point dont la distance dépend de la capacité du prisme employé pour transmettre les rayons actiniques ou d'outre-violet.

Si l'on place du papier recouvert d'anthracène contenant beaucoup de chrysogène à RV, les maxima de lumière correspondent en position avec ceux de chrysène ; mais, dans le cas du chrysogène, les espaces entre les maxima sont plus sombres qu'avec le chrysène. Les actions des deux corps se ressemblent beaucoup, d'ailleurs, et, dans tous les deux, les maxima correspondent avec les bandes d'absorption à décrire.

Quand on jette le même spectre pur sur le côté d'un vase rectangulaire rempli d'une froide solution concentrée de chrysène dans le benzol, on aura l'apparence indiquée dans la figure (5).

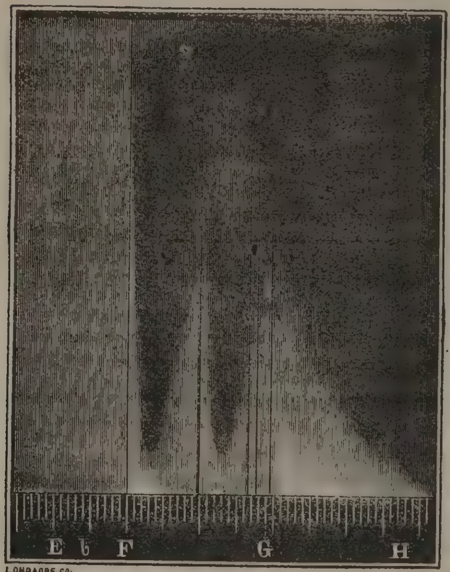


Fig. 5.

Sous F, une large et faible illumination d'une couleur vert jaunâtre s'étend loin dans le vase. Un peu plus haut, c'est-à-dire à droite, dans la figure (plus haut, parce que c'est vers la partie violette ou supérieure du spectre), outre F, il y a une portion d'un vert brillant à laquelle vient s'opposer exactement une lame d'obscurité du côté opposé du vase, et représentant en effet l'absorption corrélative au maximum de fluorescence représenté par la portion brillante. En d'autres mots, il s'agit dans ce phénomène (comme Stokes a montré dans le cas d'une solution de chlorophylle) des actions suivantes :

Les vibrations de lumière de la longueur d'onde particulière qui composent cette portion du spectre sont notamment efficaces à exciter la fluorescence dans cette solution.

Elles produisent, par conséquent, une forte action dans la solution à leur entrée ; mais leur énergie doit être rapidement dépensée ou absorbée justement à cause de sa conversion dans cette nouvelle forme. D'où il suit que les rayons les plus actifs sont justement ceux qui sont les moins capables de pénétrer la solution, étant détruits en produisant la lumière fluorescente.

Les rayons à l'un et l'autre côté ayant la même intensité, mais n'étant pas aussi capables de convertir leur énergie en fluorescence, produisent moins d'effet et pénètrent ainsi plus loin dans la solution avant de perdre leur force.

A côté de l'endroit brillant près de F, nous en trouverons un autre vert clair au-dessous de G avec une lame d'absorption correspondante, tandis qu'une autre région brillante commence au-dessus de G et s'étend jusqu'aux limites du spectre, mais bornée de plus en plus à la surface d'entrée à mesure qu'elle monte. On peut voir avec facilité les lignes principales de Fraunhofer dans cette expérience, comme l'indique la figure.

En rapprochant ces effets de ceux produits par une pareille solution d'anthracène contenant du chrysogène, que l'on traite de la même manière, la différence principale consiste dans le fait que les maxima et les lames d'absorption sont moins nettement définis dans la solution de chrysène que dans celle de l'autre substance.

Si l'on dilue la solution, les maxima de fluorescence deviennent moins intenses, mais ils entrent plus loin dans la solution en refoulant les lames d'absorption et en produisant ainsi un effet général très-différent; cependant, une comparaison faite avec soin révèle les relations intimes des deux actions.

En étendant encore plus, les bandes d'absorption peuvent se perdre tout à fait, étant chassées hors du vase, pour ainsi dire; elles deviennent aussi plus mêlées et subissent une perte en définition. Les figures 6 et 7, comparées avec la figure 5, serviront assez bien d'illustration pour ce fait, quoiqu'elles appartiennent à une autre substance, le thallène.

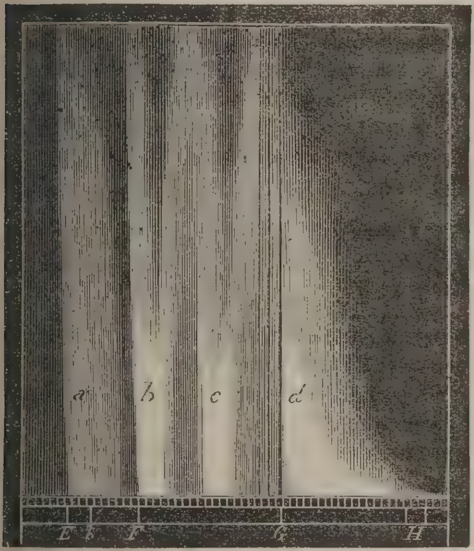


Fig. 6.

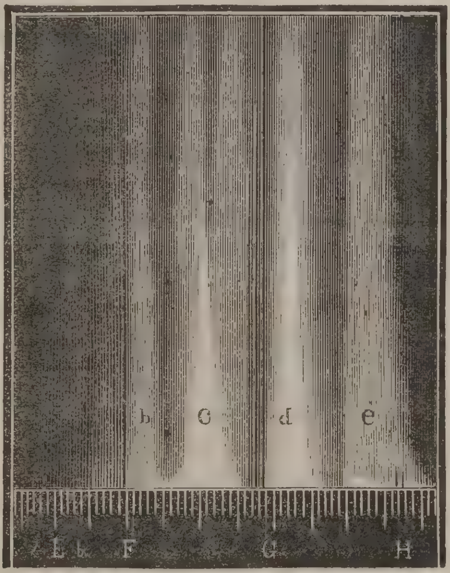


Fig. 7.

Tandis que les couleurs et le caractère exact des bandes diffèrent notablement dans ces substances, leur disposition générale et leurs actions sont précisément semblables. La figure 6 montre l'effet d'une faible solution, où les rayons excitants entrent plus loin et repoussent les lames d'absorption; la figure 7 fait voir l'effet d'une solution encore plus faible.

Si l'on emploie un dissolvant dans lequel la substance est moins soluble, il en résultera un changement comme celui entraîné par l'atténuation de la solution; mais on observe aussi quelquefois d'autres modifications, comme, par exemple, le déplacement des maxima vers le bout supérieur, ou la disparition de quelques-uns d'entre eux.

Tandis que la figure 6 représente l'apparence observée dans la solution du thallène dans le benzol, la figure 7 montre l'effet dans une solution de la même substance dans l'éther. Si la dernière figure représentait une solution étendue dans le benzol, il n'y aurait pas de changement, excepté un léger déplacement vers l'extrémité inférieure de quelques bandes ou maxima.

LES EFFETS DE LA SOLARISATION.

Nous avons déjà fait remarquer que Liebermann n'avait pas réussi à détruire la couleur jaune du chrysène en l'exposant à la lumière du soleil, d'après la méthode qui avait donné de si bons résultats avec l'anthracène. En rendant cette action beaucoup plus intense, c'est-à-dire en exposant une solution bouillante de chrysène dans le benzol pendant plus de trente minutes dans le foyer d'une lentille de 14 pouces de diamètre, nous avons réussi à changer complétement la substance à laquelle le chrysène doit sa couleur jaune et la brillante fluorescence susdite. La quantité de solution traitée à la fois était d'environ deux onces fluides. En exposant une telle solution chaude dans le foyer de la lentille pendant dix minutes, il se forme un dépôt couleur de crème qui montre une fluorescence bien faible par rapport au chrysène

jaune ordinaire et dont le spectre de fluorescence est faible et mal défini. Il y a cependant un déplacement vers l'extrémité supérieure des bandes, comme on peut voir dans la table suivante :

Bandes claires.		1	2	3	4	5
Chrysène jaune..		41.7	55	70.5	85.5	.....
— solarisé.	10′	42.1	56.9	73.5	91.0	108.8

Il y aussi une cinquième bande dans la substance, comme dans la solution, que l'on n'observe pas dans le chrysène jaune.

Ces changements, comme on peut le remarquer, sont pareils à ceux trouvés dans le thallène (voir ce journal, t. III, p. 359) ; mais je n'ai pas obtenu une telle action en soumettant l'anthracène qui contient du chrysogène aux mêmes conditions. Dans cette substance, la fluorescence de la matière colorante a été simplement détruite par l'action de la lumière solaire sur la solution chaude, sans déplacement antérieur des bandes.

Ce déplacement de bandes par la solarisation en solution, ajouté au pareil déplacement résultant du seul fait de la solution en certains liquides, nous donne un avertissement concernant les rapports intimes entre la solution et l'action chimique, que nous avons trouvés plus définitivement indiqués dans les réactions des doubles sels uraniques dans de pareilles circonstances (voir ce journal, janvier 1874).

BANDES D'ABSORPTION.

Si un peu de chrysène jaune est mêlé de paraffine fondue et pressé entre deux morceaux de verre ou réduit dans une autre manière quelconque à l'état d'une feuille mince qui transmette la lumière, les rayons transmis auront certaines bandes d'absorption semblables à celles qui se montrent sous les mêmes conditions dans l'anthracène impur.

L'absorption générale de tous les rayons supérieurs est cependant relativement plus grande, ce qui rend ces bandes plus difficiles à reconnaître et à mesurer.

Les diverses solutions de la même substance montrent pourtant ces bandes avec une grande netteté dans les positions données dans la table suivante :

Bandes d'absorption du chrysène.

Bandes.	1	2	3
Chrysène solide....................	89.7	105.3	126.7?
Solution dans le benzol..........	96.3	117	......
— dans le chloroforme.....	95.9	116.4	......
— dans l'éther............	99.5	121.1	152.8?
— dans la térébenthine....	97.5	119.6	......

Ces bandes ressemblent à celles données par l'anthracène et par le thallène dans leur caractère général et dans leur déplacement en changeant de dissolvant; mais, comme les bandes de fluorescence, elles semblent occuper des positions plus hautes dans le spectre, à l'exception, peut-être, des bandes du solide, qui diffèrent à peine sensiblement dans les cas de l'anthracène et du chrysène.

Comme conclusion de tous ces phénomènes, nous voudrions observer que nous sommes d'avis que la substance à laquelle le chrysène doit sa couleur n'est point identique avec celle qui donne la couleur à l'anthracène ordinaire et qui a été décrite par Fritsche sous le nom de *chrysogène*, mais que c'est une substance distincte, bien qu'elle lui soit fort analogue.

SUR L'ACTION DES ACIDES ORGANIQUES ET DE LEURS ANHYDRIDES SUR LES ALCALOIDES NATURELS (1).

Par M. C.-R.-A. Wright, docteur ès sciences.

(Traduit de l'anglais pour le *Moniteur scientifique*, par M. N. Cremet.)

1re PARTIE.

Dans une note précédente (2), on a fait connaître le peu de succès d'expériences entreprises dans le but d'obtenir des dérivés de codéine par l'action de l'acide acétique cristallisable sur cet alcaloïde.

Cependant, lorsque l'on fait bouillir pendant huit heures de la codéine préalablement desséchée à 140 degrés avec deux fois son poids d'acide acétique cristallisable (un réfrigérant à reflux étant disposé pour retenir l'acide volatilisé), il se produit une large proportion d'une nouvelle base, la *diacétyl-codéine*.

La formule suivante rend compte du phénomène :

$$C^{36}H^{42}N^2O^6 + 2C^2H^3O,OH = 2H^2O + C^{36}H^{40}(C^2H^3O)^2N^2O^6.$$

Si l'on évapore la liqueur acétique à siccité, au bain marie, et qu'on dissolve le résidu dans l'eau, on obtient une solution donnant avec le carbonate de soude un précipité floconneux qui devient bientôt cristallin par le repos.

En filtrant rapidement, on sépare la codéine inaltérée, laquelle n'est pas précipitée dans le traitement précédent, à moins que les solutions ne soient très-concentrées. On dissout ensuite le précipité dans l'acide chlorhydrique dilué, puis l'on reprécipite par le carbonate de soude. Après trois ou quatre traitements semblables, on obtient un produit entièrement exempt de codéine. Ce dernier précipité étant dissous dans l'éther ou l'alcool dilué et chaud, la nouvelle base se sépare de la liqueur en cristaux très-nets, bien définis et anhydres. On peut d'ailleurs, sans qu'elle éprouve de modification, la faire recristalliser dans la benzine, le chloroforme ou l'eau bouillante, en raison de sa solubilité dans ces liquides. Les deux premiers la dissolvent promptement; mais elle est beaucoup moins soluble dans l'eau, même bouillante.

A l'analyse :

1° 0gr.3500 donnèrent 0.894 CO^2 et 0.2105 H^2O,
2° 0gr.3120 — 0.7975 CO^2 et 0.1895 H^2O.

	Calculé sur la formule théorique $C^{36}H^{40}(C^2H^3O)^2N^2O^6$.		Trouvé.	
C^{40}	480	70.38	69.66	69.71
H^{46}	46	6.74	6.68	6.75
N^2	38	4.11		
O^8	128	18.77		
$C^{36}H^{40}(C^2H^3O)^2N^2O^6$	682	100.00		

La *diacétyl-codéine* forme un chlorhydrate bien cristallisé, un peu plus soluble dans l'eau que le chlorhydrate de codéine. Dans l'air sec, ses cristaux présentent la composition $C^{40}H^{46}N^2O^8.2HCl\,4H^2O$.

A 100 degrés, 0gr.6695 perdent 0gr.0595, soit 8.88 pour 100. (Ils se déshydratent complétement.)

La formule précédente exigerait une perte de 8.71 pour 100.

L'analyse de ce composé, préalablement desséché à 100 degrés, donna :

(1) Voir *Moniteur scientifique* : 1873, *Polymères de la morphine*, p. 659; — 1874, *Action du chlorure de zinc sur la codéine*, p. 843; — 1874, *Action du chlorure de zinc sur le chlorhydrate de narcéine*, p. 845.

(2) *Proceedings Royal Society*, 1872, p. 278.

Pour 0gr.6090, 0.2285 AzCl,
— 0gr.2860, 0.661 CO^2 et 0.174 H^2O.

	Calculé pour la formule $C^{40}H^{46}N^2O^8 . 2HCl . 4H^2O$.		Trouvé.
C^{30}	480	63.58	63.03
H^{48}	48	6.36	6.76
N^2	28	3.71	.....
O	128	16.95	.....
Cl^2	71	9.40	9.28
$C^{36}H^{40}(C^2H^3O)^2N^2O^6 . 2HCl$	755	100.00	

Ce chlorhydrate, traité par le bichlorure de platine, donne un précipité jaune, amorphe, qui contient, après avoir été desséché sur l'acide sulfurique pendant une quinzaine de jours :

Pour 0gr.5090, 0.0925 de platine, soit 18.17 pour 100.
— 0gr.4465, 0.0810 — soit 18.14 —
La formule $C^{36}H^{40}(C^2H^3O)^2N^2O^6, 2HClPtCl^4$ correspond à 18.05 —

La *diacétyl-codéine* ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer ; la base, précipitée, n'est que très-peu soluble dans le carbonate de soude ou l'ammoniaque ; elle est, au contraire, rapidement dissoute par la potasse.

Nos tentatives pour préparer la *monacétyl-codéine* $C^{36}H^{41}(C^2H^3O)N^2O^6$, ou pour l'isoler des produits de la réaction de l'acide acétique sur la codéine, ne furent pas couronnés de succès, Toutefois, nous constatâmes que, du précipité obtenu par le carbonate de soude, il se redissolvait, dans un excès du précipitant, une proportion plus considérable lors de la première précipitation que dans les précipitations subséquentes. D'où il est probable qu'il se forme de la *monacétyl-codéine* en même temps que de la *diacétyl codéine*. Mais jusqu'ici cependant aucun procédé n'a été trouvé pour séparer ce produit secondaire de la codéine inattaquée, comme on l'a pu faire pour la *monacétyl-morphine*, laquelle, en effet, en raison de sa solubilité dans l'éther et de l'insolubilité de la morphine dans ce même liquide, a été réellement isolée de l'alcaloïde inaltéré (voir § 5).

§ 2.

ACTION DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE SUR LA CODÉINE.

D'autres recherches furent entreprises dans le but de voir si l'on pourrait former d'autres dérivés de codéine à l'aide d'acide acétique anhydre employé en grand excès et dans des conditions variées.

Mais on n'obtint dans tous les cas que de la *diacétyl-codéine*, soit que les réactions fussent abandonnées à elles-mêmes pendant plusieurs semaines à la température ordinaire, soit qu'on chauffât à 100 degrés pendant plusieurs heures ou à 130 degrés pendant six heures. Ainsi, la base résultante, isolée comme il a été indiqué précédemment, donna à l'analyse :

A. Base produite à la température ordinaire. — Durée de l'expérience : 3 semaines.
Pour 0gr.4020, 1.0315 CO^2 et 0.243 H^2O.

B. Base produite à 100 degrés. — Durée de l'expérience : 1 heure.
Pour 0gr.2290, 0.5845 CO^2 et 0.1415 H^2O.

C. Base produite à 130 degrés. — Durée de l'expérience : 6 heures.
Pour 0gr.2965, 0.7650 CO^2 et 0.1845 H^2O.

	Calculé pour la formule théorique.	Trouvé. (A)	(B)	(C)
Carbone	70.38	69.98	69.61	70.37
Hydrogène	6.74	6.72	6.87	6.91

Les chlorhydrates de ces produits donnent les nombres suivants, après dessiccation à 100 degrés.

(A). 0gr.4210 = 0.1620 AgCl.
(B). 0gr.5095 = 0.1945
(C). { 0gr.4460 = 0.1670
0gr.2675 = 0.6260 CO^2 et 0.1675 H^2O.

	Calculé pour la formule théorique.	Trouvé. (A)	(B)	(C)
Carbone	63.58	.....	....	63.82
Hydrogène	6.36	.....	.....	6.95
Chlore...........	9.40	9.52	9.45	9.26

Des essais furent tentés pour produire la *monacétyl-codéine*, en mettant en présence de l'acide acétique et de la codéine anhydres dans les proportions théoriques qui constituent ce composé; mais on n'obtint aucun résultat. Une grande quantité de codéine reste inaltérée, tandis qu'il se forme un peu de *diacétyl-codéine*. La séparation de la *monacétyl-codéine* devient alors extrêmement difficile, sinon impossible.

§ 3.

ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE SUR LA MORPHINE.

Lorsqu'on fait bouillir pendant plusieurs heures de la morphine avec deux fois son poids d'acide acétique cristallisable (un réfrigérant à reflux étant disposé pour retenir l'acide volatilisé), on obtient une forte proportion d'une substance se rattachant à la morphine, comme la *diacétyl-codéine* à la codéine. En dissolvant le produit dans l'eau, additionnant d'ammoniaque et agitant avec l'éther, on recueille une solution éthérée qui donne avec l'acide chlorhydrique un abondant précipité cristallin d'un chlorure peu soluble dans l'eau froide, mais pouvant cependant cristalliser dans ce liquide et sans altération si l'on fait la solution à chaud.

Les cristaux contiennent $C^{34}H^{36}(C^2H^3O)^2N^2O^6 2HCl, 6H^2O$.

$0^{gr}.7535$, desséchés à 120 degrés, perdent $0^{gr}.0985$ = 13.07 pour 100.
La formule précédente, pour déshydratation complète, exigerait 12.95 —

La substance, desséchée, donne à l'analyse :

Pour $0^{gr}.2686$, 0.6185 de CO^2 et 0.1570 H^2O,
— $0^{gr}.3840$, 0.1535 AgCl.

	Calculé (théorie).		Trouvé.
C^{38}	456	62.72	62.82
H^{44}	44	6.05	6.49
N^2	28	3.85	.....
O^8	128	17.61	.....
Cl^2	71	9.77	9.89
$C^{34}H^{36}(C^2H^3O)^2N^2O^6 . 2HCl$.	727	100.00	

Une solution chaude de ce sel donne avec l'ammoniaque un précipité floconneux et amorphe, très-soluble dans l'ammoniaque, le carbonate de soude, la potasse caustique, l'éther, l'alcool et la benzine. Par évaporation spontanée, les trois dernières solutions abandonnent le sel sous forme de pellicule gommeuse, sans apparence cristalline (1). En mettant l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique en contact avec la base amorphe, on obtient dans chaque cas un sel légèrement soluble et très-bien cristallisé.

La base libre, précipitée par l'ammoniaque et desséchée sur l'acide sulfurique, donne à l'analyse :

Pour $0^{gr}.2960$, 0.7495 CO^2 et 0.1745 H^2O.

	Calculé pour la formule théorique $C^{34}H^{36}(C^2H^3O)^2N^2O^6$.		Trouvé.
C^{38}	456	69.73	69.06
H^{42}	42	6.42	6.55
N^2	28	4.28	
O^8	128	19.57	
$C^{34}H^{36}(C^2H^3O)^2N^2O^6$......	654	100.00	

Le sel de platine était amorphe; l'ayant analysé, on trouva qu'il contenait :

(1) Depuis les expériences relatées ci-dessus, on a pu obtenir pratiquement la base en cristaux présentant la composition $C^{34}H^{36}(C^2H^3O)^2N^2O^6 . 2H^2O$.

Pour $0^{gr}.3355$ desséchés sur SO^3HO, 0.0615 Pt = 18.33 pour 100.
— $0^{gr}.4310$ desséchés à 100 degrés, 0.0805 Pt = 18.67 —

La formule théorique $C^{34}H^{36}(C^2H^3O)^2N^2O^6, 2HCl, PtCl^4$ correspond à 18.53 —

La base ou les sels qu'elle forme ne donnent, lorsqu'ils sont purs, aucune coloration avec le perchlorure de fer. Cependant, en même temps qu'elle, il se produit une petite quantité d'une substance qui donne avec le chlorure de fer la réaction bleue de la morphine. Cette substance se différencie de l'alcaloïde en ce qu'elle est soluble dans l'éther et précipitable par le carbonate de soude en flocons blancs et amorphes qui se dissolvent dans un excès de précipitant. Elle ne paraît pas donner de chlorhydrate cristallin et semble identique avec la β-*diacétyl-morphine* décrite au § 5; elle est isomérique avec la base décrite plus haut qui donne un chlorure cristallin légèrement soluble et qu'on désigne sous le nom de α-*diacétyl-morphine*.

§ 4.

ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE ANHYDRE SUR UN EXCÈS DE MORPHINE.

Lorsque l'on met de la morphine en contact avec un excès d'acide acétique anhydre, il se forme de la *tétracétyl-morphine*.

Le phénomène est traduit par l'équation suivante :

$$C^{34}H^{38}N^2O^6 + 4(C^2H^3O)^2O = C^{34}H^{34}(C^2H^3O)^4N^2O^6 + 4C^2H^3O.OH.$$

On obtient les mêmes résultats soit qu'on abandonne la réaction à elle-même, à la température ordinaire, pendant plusieurs jours, soit qu'on chauffe à 100 ou à 140 degrés pendant quelques heures. En ajoutant du carbonate de soude, on obtient un précipité floconneux et amorphe qui devient bientôt cristallin.

Ce précipité, dissous dans l'éther (la morphine est insoluble dans ce liquide), donne par évaporation de beaux cristaux anhydres. On peut le faire recristalliser dans l'alcool chaud, le chloroforme ou la benzine; il n'éprouve pas d'altération dans ces dissolvants. Une ébullition prolongée avec l'alcool le décompose partiellement; avec l'eau, l'altération est complète.

A produit à la température ordinaire. — Analysés........ $0^{gr}.3305$ donnent 0.824 CO^2 et 0.189 H^2O.
B à 100 degrés. — Durée de l'expérience : 1 heure. { 1° $0^{gr}.2955$ — 0.737 CO^2 et 0.171 H^2O. 2° $0^{gr}.2565$ — 0.6425 CO^2 et eau perdue. }
C à 140 degrés. — Durée de l'expérience : 6 heures...... $0^{gr}.3715$ — 0.931 CO^2 et 0.211 H^2O.

Calculé pour la formule théorique.			Trouvé. (A)	Trouvé. (B)		Trouvé. (C)
C^{42}	504	68.20	68.00	68.02	68.31	68.34
H^{46}	46	6.24	6.35	6.43	.....	6.31
N^2	28	3.79				
O^{10}	160	21.68				
$C^{34}H^{34}(C^2H^3O)^4N^2O^6$	738	100.00				

La *tétracétyl-morphine* ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer. Comme la morphine, elle est très-peu soluble dans l'ammoniaque et le carbonate de soude; au contraire, elle se dissout très-bien dans la potasse caustique. *Exactement* neutralisée avec l'acide chlorhydrique dilué, elle donne une solution qui, abandonnée sur l'acide sulfurique, laisse déposer des cristaux. Ces cristaux sont extrêmement solubles dans l'eau, tellement même qu'ils ne se forment qu'au moment où toute la solution est évaporée à siccité.

Si la liqueur contient le moindre excès d'acide chlorhydrique, une décomposition partielle s'opère pendant l'évaporation, et de l'acide acétique se dégage.

Desséchés à 100 degrés, ces cristaux donnent :

Spécimen A. Pour $0^{gr}.2575$, 0.5845 CO^2 et 0.148 H^2O.
— $0^{gr}.3090$, 0.1405 AgCl.

Spécimen B. Pour $0^{gr}.2455$, 0.5575 CO^2 et 0.1440 H^2O.
— $0^{gr}.5425$, 0.1915 AgCl.

Calculé pour la formule théorique $C^{34}H^{34}(C^2H^3O)^4N^2O^6, 2\,HCl$.			Trouvé. (A)	Trouvé. (B)
C^{42}	504	62.14	61.91	61.93
H^{48}	48	5.92	6.38	6.52
N^2	28	3.45	.....	.....
O^{10}	166	19.73	.....	.....
Cl^2	71	8.76	8.71	8.73
$C^{34}H^{34}(C^2H^3O)^4N^2O^6, 2\,HCl$	811	100.00		

Le sel de platine était amorphe; analysé, il donna :

Spécimen (A). Pour 0gr.5235, 0.0895 Pt = 17.10 pour 100.
— (B). — 0gr.2795, 0.0480 Pt = 17.17 —
— (C). — 0gr.6985, 0.1195 Pt = 17.11 —
La formule $C^{34}H^{34}(C^2H^3O)N^2O^6\,2\,HCl\,.\,PtCl^4$ correspond à 17.17 —

La solution éthérée, liqueur-mère sirupeuse d'où l'on a retiré la *tétracétyl-morphine*, retient encore plus ou moins de *diacétyl-morphine*-α, que l'on peut extraire en agitant la solution avec de l'acide chlorhydrique. Cette agitation détermine la formation et le dépôt du chlorure de la base α, lequel est très-peu soluble dans cette liqueur.

Après recristallisation dans l'eau, un spécimen analysé fournit les résultats suivants :

Chauffés à 120 degrés, 0gr.7705 perdirent 0gr.098, soit 12.72 pour 100.
D'après des calculs théoriques, la perte doit être de 12.93 —
0gr.2700 donnèrent 0.6190 CO^2 et 0.156 H^2O.
0gr.4424 — 0.1740 Ag Cl.

	Calculé.	Trouvé.
Carbone	62.72	62.52
Hydrogène	6.05	6.42
Chlore	9.77	9.73

Probablement, cette base est formée par l'action d'une trace d'eau enlevée par l'éther à la *tétracétyl-base* (§ 6) durant l'évaporation.

§ 5.

ACTION DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE *non en excès* SUR LA MORPHINE.

Lorsque l'on chauffe de la morphine avec de l'anhydride acétique employé en quantité moindre que celle exigée pour la production de la *tétracétyl-morphine*, des produits intermédiaires prennent naissance, variables suivant les conditions de l'expérience. Ainsi, lorsque les quantités des éléments mis en présence sont entre elles comme $C^{34}H^{38}N^2O^6$ est à $2(C^2H^3O)^2O$, et que l'on chauffe à 100 degrés pendant une heure, on obtient comme produit principal de la *diacétyl-morphine*, en vertu de la réaction exprimée par la formule :

$$C^{34}H^{38}N^2O^6 + 2(C^2H^3O)^2O = \underbrace{C^{34}H^{36}(C^2H^3O)^2N^2O^6}_{\text{Diacétyl-morphine.}} + 2\,C^2H^3O.OH.$$

Mais cette diacétyl-morphine n'est pas identique avec l'α-*diacétyl-morphine* décrite plus haut; elle donne en effet un chlorhydrate excessivement soluble dans l'eau, incapable de cristalliser, se desséchant par la chaleur à la façon d'un vernis et donnant avec le perchlorure de fer une belle coloration bleue; elle est aussi soluble dans l'éther, l'ammoniaque, le carbonate de soude, la potasse caustique. Elle est précipitée de ses sels par les alcalis en flocons amorphes; elle est beaucoup moins stable que l'α-*diacétyl-morphine*. Dissoute dans l'ammoniaque, elle abandonne bientôt en effet de la morphine cristallisée, comme l'indique l'équation :

$$C^{34}H^{36}(C^2H^3O)^2N^2O^6 + 2NH^3 + 2H^2O = C^{34}H^{38}N^2O^6 + 2NH^4O.C^2H^3O.$$

Son chlorhydrate, en contact avec un excès d'acide chlorhydrique, se décompose d'une manière analogue : du chlorhydrate de morphine se produit, tandis que de l'acide acétique est mis en liberté.

Pour obtenir ce chlorhydrate, on dissout l'acétate brut dans l'eau, puis l'on précipite par

le carbonate de soude ; en agitant ensuite avec de l'éther, on redissout la base. On traite alors la liqueur éthérée par de l'acide chlorhydrique employé en quantité insuffisante pour neutraliser le tout; il se forme une solution neutre de chlorhydrate qu'on abandonne à elle-même. Au bout de quelques heures, une petite quantité de *chlorhydrate d'α-diacétyl-morphine* se dépose en cristaux.

On soumet alors la *liqueur-mère*, recueillie au traitement précédemment décrit : *précipitation* par le carbonate de soude, *redissolution* par l'éther, *agitation* avec l'acide chlorhydrique. La solution neutre de chlorhydrate obtenue est évaporée sur l'acide sulfurique ; le résidu gommeux, résultat de cette évaporation, supporte très-bien sans se modifier une température de 100 degrés, s'il est parfaitement desséché; mais, s'il est humide, il donne de l'acide acétique. Il est excessivement hygroscopique.

L'analyse de ce composé fournit les résultats suivants :

Spécimen A.	0gr.3995	donnèrent	0.9210 CO^2 et 0.2325 H^2O.
—	0gr.6790	—	0.2660 AgCl.
Spécimen B.	0gr.3770	—	0.218 H^2O et 0.866 CO^2.
—	0gr.4410	—	0.1730 AgCl.

Résultats calculés sur la formule théorique.		Trouvé. (A)	Trouvé. (B)
Carbone	62.73	62.88	62.65
Hydrogène........	6.05	4.47	6.43
Chlore............	9.77	9.69	9.71

Analyse du sel de platine.

Spécimen A.	0gr.6540	donnèrent	0.1220 Pt	=	18.65	pour 100.
— B.	0gr.7030	—	0.1290 Pt	=	18.35	—
— C.	0gr.6355	—	0.1165 Pt	=	18.33	—
— D.	0gr.6720	—	0.1240 Pt	=	18.43	—
				Calculé.	18.53	pour 100.

Cette base a été désignée sous le nom de *β-diacétylmorphine*.

A l'examen de la formule :

$$C^{34}H^{34}N^2O^2(OH)^4,$$

il est manifeste qu'on peut prévoir la possibilité d'obtenir plusieurs *diacétyl-morphines* en raison des fonctions différentes du groupe OH. Il est possible que le chlorhydrate non cristallisé soit un mélange de deux ou même de plusieurs de ces *diacétyl-morphines*.

Lorsque la proportion d'acide acétique anhydre employée est considérablement plus petite que dans l'expérience précédente, en chauffant à 100 degrés pendant une heure, on obtient un produit qui ressemble par tous ses caractères à la *β-diacétyl-morphine*, mais qui donne à l'analyse des résultats différents. Son chlorhydrate, préparé par la méthode indiquée plus haut, fournit les nombres suivants :

Spécimen A.	0gr.4005	donnèrent	0.9285 CO^2 et 0.233 H^2O.
—	0gr.4440	—	0.1835 AgCl.
Spécimen B.	0gr.2745	—	0.639 CO^2 et 0.167 H^2O.
—	0gr.4350	—	0.186 AgCl.

Nombres calculés sur la formule théorique.			Trouvé. (A)	Trouvé. (B)
C^{36}..............	432	63.07	62.22	63.47
H^{42}..............	42	6.13	6.46	6.75
N^2..............	28	4.09	.....	.....
O^7..............	112	16.35	.....	.....
Cl^2..............	71	10.36	10.23	10.58
$C^{34}H^{37}(C^2H^3O)N^2O^6\,2HCl$...	685	100.00		

Il est incontestable que cette substance est une *monacétyl-morphine* (ou un mélange de dérivés *monacétyl-isomères* et non un mélange de morphine et de *dérivés-diacétyls*). Sa solubilité

dans l'éther et l'insolubilité de la morphine dans ce même dissolvant le prouvent surabondamment. D'ailleurs, un mélange en parties égales de chlorhydrate de β-*diacétyl-morphine* et de chlorhydrate de morphine dissous dans un peu d'eau abandonne la presque totalité du dernier sel à l'état cristallin et ne donne pas sur l'acide sulfurique un résidu ayant l'apparence d'un vernis, mais bien une masse cristalline noyée dans un sirop qui finalement, par dessiccation, forme une couche vernissée au-dessus des cristaux. En outre, le sel de platine préparé avec le liquide neutre obtenu en agitant les solutions éthérées avec de l'acide chlorhydrique, abandonné sur l'acide sulfurique jusqu'à dessiccation, fournit à l'analyse les nombres suivants :

Spécimen A. Pour $0^{gr}.3540$, 0.0690 Pt, soit 19.49 pour 100.
— B. — $0^{gr}.4980$, 0.0950 Pt, soit 19.41 —

Calculé pour la formule $C^{34}H^{37}(C^2H^3O)N^2O^6, 2HCl, PtCl^4$. = 19.29 pour 100.

Donc, ces préparations ne contenaient aucune trace de morphine.

§ 6.

ACTION DE L'EAU ET DES SOLUTIONS ALCALINES DILUÉES SUR LES *acétyls-codéines* ET *acétyls-morphines*.

A. — Comme la *diacétyl-codéine* peut cristalliser dans l'eau bouillante sans éprouver de modification, l'action de l'eau seule sur la base n'est pas sensible. Cependant, par une longue ébullition dans l'eau, une décomposition partielle se manifeste : il se forme de l'acide acétique et de la codéine. Cette réaction se produit rapidement, si l'on chauffe la base pendant trois heures à 150 degrés dans des tubes bouchés, avec de l'eau contenant une quantité de potasse caustique exactement suffisante pour saturer l'acide acétique produit. En faisant usage de liqueurs titrées, il est très-facile de doser l'excès de potasse et la codéine, et, par suite, de connaître la quantité d'acide acétique engendrée dans la réaction.

$1^{gr}.3420$ de diacétyl-codéine donnèrent 0.2360 d'acide acétique. 17.6 pour 100.
Calculé. 17.6 —

B. — La *tétracétyl-morphine* à l'état pur, bouillie avec de l'eau, se dissout graduellement. Si l'on arrête l'opération juste au moment où les dernières portions de *tétracétyl-morphine* vont entrer en solution (au bout d'une heure ou deux), le liquide consiste presque entièrement en acétate de α-*diacétyl-morphine* formé d'après la réaction :

$$C^{34}H^{34}(C^2H^3O)^4N^2O^6 + 2H^2O = C^{34}H^{36}(C^2H^3O)^2N^2O^6 + 2C^2H^3O.OH.$$

Si l'action est prolongée, on obtient de l'acétate de morphine et de l'acide acétique libre :

$$C^{34}H^{34}(C^2H^3O)^4N^2O^6 + 4HO = C^{34}H^{38}N^2O^6, 2C^2H^3O, OH + 2C^2H^3O.OH.$$

La première base est rapidement extraite en ajoutant du carbonate de soude, reprenant par l'éther et agitant la solution éthérée avec de l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate obtenu est légèrement soluble ; recristallisé et analysé, il donna après dessiccation à 120 degrés :

Pour $0^{gr}.2875$, 0.6610 CO^2 et 0.170 H^2O.
— $0^{gr}.3685$, 0.1455 AgCl.

	Calculé.	Trouvé.
Carbone	62.72	62.70
Hydrogène	6.05	6.57
Chlore	9.77	9.77

Il est assez remarquable que l'α-*diacétyl-morphine* soit le produit principal obtenu, lorsque l'on traite la morphine avec l'acide acétique cristallisable ou avec l'acide acétique anhydre en excès, et qu'en outre il y ait élimination de la moitié de l'acétyl par l'action de l'eau ; tandis que lorsque l'anhydride acétique n'est pas en excès, on n'obtient que de la β-*diacétyl-morphine* avec une très-petite quantité de l'α-*base*.

L'acide acétique total, régénéré dans la seconde réaction, fut dosé par le moyen des liqueurs titrées, comme il est dit plus haut.

$1^{gr}.103$, chauffés à 150 degrés pendant huit heures avec environ 50 centimètres cubes d'eau dans un tube scellé (l'action étant incomplète dans un temps si court), on trouva :

Acide acétique régénéré : 0gr.3540, soit. 32.1 pour 100.
Calculé. 32.5 —

C. — L'*α-diacétyl-morphine* à l'état pur est rapidement décomposée par l'eau bouillante avec production d'acétate de morphine ; mais le chlorhydrate est beaucoup plus stable. Ainsi, lorsque ce dernier composé anhydre est chauffé avec de l'eau à 150 degrés, pendant cinq heures,

La proportion d'acide acétique régénéré n'est que de 10.5 pour 100.
Calculé. 16.50 —

Cependant, si on le chauffe avec une quantité de potasse suffisante pour mettre la base en liberté, on obtient une proportion de :

16.35 pour 100 d'acide acétique régénéré.
Calculé. 16.50 —

D. — Le chlorhydrate de *β-diacétyl-morphine* est décomposé très-facilement par l'eau ; l'ébullition suffit à produire une décomposition complète et rapide.

0gr.7965 de chlorhydrate donnent	0gr.1225 d'acide acétique	=	15.4 pour 100.
0gr.3140 —	0gr.0535 —	=	17.0 —
		Calculé.	16.5 pour 100.

La morphine ainsi régénérée des *acétyls-morphines* présentait toutes les propriétés de la morphine ordinaire. Précipitée par l'ammoniaque, elle contenait :

$$C^{34}H^{38}N^2O^6\,2H^2O.$$

Ainsi :

0gr.3225 de l'expérience C perdirent, à 120 degrés, 0gr.0205
Soit une perte, pour 100, de 6gr.36
Calculé pour $C^{34}H^{38}N^2O^6\,2H^2O$. 5gr.94

Après dessiccation à 125 degrés, on obtient les résultats suivants :

B de *tétracétyl-morphine*, 0gr.3005 donnèrent 0.7865 CO^2 et 0.1815 H^2O.
C de *α-diacétyl-morphine*, 0gr.2625 — 0.6920 CO^2 et 0.1585 H^2O.
D de *β-diacétyl-morphine*, 0gr.3025 — 0.7930 CO^2 et 0.1820 H^2O.

Calculé.			Trouvé. B	Trouvé. C	Trouvé. D
C^{34}	408	71.58	71.38	71.89	71.49
H^{38}	38	6.67	6.71	6.71	6.69
N^2	28	4.91			
O^6	96	16.84			
$C^{34}H^{38}N^2O^6$	570	100.00			

§ 7.

DISCUSSION DES RÉSULTATS PRÉCÉDENTS.

Les résultats précédents permettent de conclure que la formule de la codéine contient *deux groupes hydroxyles* et celle de la morphine *quatre*.

En raison de ces résultats et des rapports de parenté qui existent entre ces deux alcaloïdes, nous sommes donc fondés à écrire leurs formules respectives de la manière suivante :

Morphine.

$$C^{34}H^{34}N^2O^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Codéine.

$$C^{34}H^{34}N^2O^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OCH^3\\OCH^3\end{matrix}\right.$$

La production d'une substance ayant la composition de la *monacétyl-morphine* apporte une nouvelle preuve que la formule de la morphine doit être le *double de la formule empirique* $C^{17}H^{19}NO^3$.

Les *acétyls-dérivés* décrits dans ce mémoire semblent être les premiers termes d'une nouvelle classe de corps qui se rattachent aux alcaloïdes naturels, comme l'*éther acétique*, le *dia-*

cétate d'éthylène, la *triacétine*, etc., se rattachent à l'alcool éthylique, au glycol, à la glycérine, etc. (et non comme l'acétamine à l'ammoniaque). Il est évident que, comme composition, ils se rattachent aux corps « *chlorocodide,* » « *bromocodide* » et aux autres bases désignées seulement sous la dénomination Q et R, que nous avons décrits dans un précédent mémoire (1).

Bromocodide.	*Diacétyl-codéine.*
$\overline{C} + 2HBr - 2H^2O$ $\overline{C} + 2HCl - 2H^2O$	$\left(\overline{C} + 2(H,C^2H^3O^2) - 2H^2O\right)$.
Base O.	*Monacétyl-codéine.*
$\overline{M} + HCl - H^2O$	$(M + HC^2H^3O^2 - H^2O)$.
Base R.	*Diacétyl-codéine.*
$\overline{M} + 2HCl - 2H^2O$	$\left(\overline{M} + 2(HC^2H^3O^2) - 2H^2O\right)$.
	$\left(M + 4(H,C^2H^3O^2) - 4H^2O\right)$.

Représentant par H x chacun des acides monobasiques, acide chlorhydrique, acide bromhydrique, acide acétique, toutes ces substances peuvent être représentées d'une manière générale par les deux expressions suivantes :

$\overline{M} + nHx - nH^2O$ dans laquelle n n'est pas plus grand que 4.
$\overline{C} + nHx - nH^2O$ — —

Il est important de noter que les produits bromés et chlorés obtenus jusqu'à ce jour correspondent physiquement aux β-*diacétyl-morphine* et *monacétyl-morphine* décrites plus haut, et non aux α-*diacétyl-morphine* et α-*diacétyl-codéine* (??).

En prenant pour moyen de classification les caractères physiques de ces substances, ont peut dresser la table suivante :

α SÉRIES.	β SÉRIES.
....	Chlorocodide et bromocodide.
Diacétyl-codéine.	....
....	Monacétyl-morphine.
α-diacétyl-morphine.	β-diacétyl-morphine.
Tétracétyl-morphine.	....
....	Base Q.
....	Base R.

C'est ici le lieu de noter que Zorn (2) a récemment obtenu des dérivés chlorés de cinchonine, cinchonidine, quinine et quinidine, ayant avec ces bases des rapports de parenté analogues à ceux qui rattachent la chlorocodide à la codéine. Ces composés cependant sont capables de donner des sels bien cristallisés.

Les résultats décrits plus haut nous ont suggéré un grand nombre d'expériences variées, dont nous nous occupons actuellement en collaboration avec M. G.-H. Beckett.

Ainsi il a été constaté que l'acide butyrique paraît agir sur la morphine pour donner une *dibutyrilmorphine*, et qu'une α-*benzoyl-morphine* peut être obtenue en petite quantité à l'aide de l'acide benzoïque, tandis que l'anhydride benzoïque forme une *dibenzoyl-codéine* et une *tétrabenzoyl-morphine*.

§ 8.

Sur l'action physiologique des dérivés de codéine et de morphine précédemment décrits.

Par M. F.-M. Pierce.

Des doses de chlorhydrate de α et β *diacétyl-morphine*, de *tétracétyl-morphine* et de *diacétyl-codéine*, furent administrées, par *injection sous-cutanée*, à des lapins et à de jeunes chiens. Les quantités employées dans chaque cas correspondant à 0gr.050 de chlorhydrate de morphine anhydre, les doses étaient de :

(1) *Journal of the Chemical Society*, 1873, p. 215. — *Moniteur scientifique*, septembre 1874.
(2) *Journal für praktische Chemie* [2], VIII, p. 279 ; *Abstract*, p. 482 of this volume.

Chlorhydrate	de α-diacétyl-morphine.	$0^{gr}.0565$
—	de β-diacétyl-morphine.	$0^{gr}.0565$
—	de tétracétyl-morphine.	$0^{gr}.0630$
—	de diacétyl-codéine....	$0^{gr}.0585$

Les trois premières substances produisirent à peu près les mêmes effets : prostration, crainte, somnolence survenant avec plus ou moins de rapidité, sensibilité des yeux, pupille dilatée, salivation abondante chez les chiens, et, dans quelques cas, nausées sans vomissement.

La respiration, fréquente d'abord, devint peu à peu moins active; l'action du cœur fut diminuée et rendue irrégulière. Il y avait en même temps absence de coordination dans les mouvements musculaires, paralysie des membres inférieurs et du bassin, abaissement de température d'environ 4 degrés dans le rectum.

Sur les lapins, les effets furent moins marqués; il n'y eut ni salivation, ni expulsion de matières fécales.

Avec la β-*diacétyl-morphine*, l'excitation produite après la première injection et la diminution de température dans le rectum fut plus marquée qu'avec les deux autres substances (α-diacétyl et tétracétyl). La *tétracétyl-morphine* fut celle qui produisit le moins d'excitation.

La *diacétyl-codéine* produit des résultats analogues aux précédents; le désordre des mouvements musculaires était moins prononcé; mais la salivation était plus abondante chez les chiens.

Avec les dérivés de la morphine, les animaux soumis à l'expérience n'étaient pleinement rétablis qu'au bout de vingt-quatre heures. Avec la *diacétyl-codéine*, tout effet morbide avait disparu au bout de huit heures.

De ces expériences, il semble résulter que l'action physiologique des *acetyl-bases* est presque la même que celle de la deoxymorphine et de la deoxycodéine; mais les dérivés de codéine paraissent moins énergiques que les produits correspondants de morphine.

D'autres expériences s'élaborent. (*La suite prochainement.*)

REVUE DES MÉTHODES D'ANALYSE DES PRODUITS INDUSTRIELS

Par M. A.-Gabriel Pouchet.

Titrage et essai des soudes et sels de soude.

I. — Alcalimétrie.

Je crois utile, en commençant cet article, de rappeler quelques notions générales, qui ne seront pas superflues vu l'importance du sujet. Lorsqu'on veut évaluer l'effet utile d'une substance alcaline quelconque, on peut y arriver par deux procédés différents : on détermine sa puissance de saturation en cherchant quelle quantité d'un acide connu elle peut neutraliser : c'est la méthode employée en premier lieu par Descroizilles; ou bien on établit sa teneur en centièmes d'alcali pur : c'est ce qu'a fait ensuite Gay-Lussac.

Je décrirai tout à l'heure ces deux méthodes, en faisant ressortir leur analogie de fond et leur différence de forme.

La soude étant l'alcali qui se fabrique en plus grande quantité dans l'industrie, je la prendrai plus spécialement pour exemple, mais il est bien entendu que tout ce qui sera dit plus bas pour l'essai et l'analyse des soudes et sels de soude peut s'appliquer aussi facilement et avec la même exactitude aux potasses et sels de potasse.

Je ne comprendrai sous la dénomination de *soudes brutes* que les produits obtenus par le procédé Leblanc, ceux résultant de la calcination des plantes marines ou des salsola devenant plus rares et presque exclusivement réservés pour l'extraction de l'iode et du brôme. Leur composition est d'ailleurs beaucoup plus complexe, et nécessite une analyse longue et minutieuse pour opérer surtout la séparation et le dosage des sels de soude et de potasse, dont les proportions peuvent varier dans des limites très-étendues.

Il est d'ailleurs assez rare que l'on ait à exécuter une analyse complète de ces derniers produits.

On comprend, comme chacun le sait, sous le nom de *soude*, un mélange de carbonate de soude avec un certain nombre d'autres sels. Il en est de même pour la *potasse*. Ce dernier corps étant d'un prix beaucoup plus élevé que la soude, sa valeur vénale dépend surtout de la quantité totale de sels à base de potasse qu'il contient. Cependant, pour la plus grande majorité des cas, cette valeur dépend seulement de la teneur en carbonate de potasse, ce sel étant le seul qui se transforme en alcali caustique dans le traitement par la chaux.

Pour la *soude* du commerce, la valeur dépend seulement de la teneur en soude caustique et en carbonate.

Les procédés servant à déterminer dans la potasse l'ensemble des sels qu'elle renferme sont trop minutieux et trop longs pour qu'ils puissent trouver place ici. Pour les détails circonstanciés, je renverrai le lecteur aux traités spéciaux d'analyse.

Dans tout ce qui va suivre, pour que les modes d'essai décrits soient applicables à la potasse, il faudra qu'il s'agisse seulement du produit obtenu par la calcination des bois, et désignés dans l'industrie par les noms de *potasses de Russie*, *d'Amérique*, *perlasse*, etc., etc; et de plus, il faudra n'avoir en vue que la détermination de l'alcali caustique et carbonaté.

J'ajouterai seulement que ces méthodes peuvent s'appliquer à la détermination de la richesse en potasse de la crême de tartre, du sel d'oseille, et des autres sels de potasse à acide organique, la calcination transformant ces sels en carbonate dont l'essai rentre dans le cadre que je viens de tracer. Il en sera de même pour les sels de soude à acide organique. Je range aussi dans cette catégorie les savons à base de potasse ou de soude pour la détermination de la quantité d'alcali qu'ils contiennent. Cet essai est trop simple et trop connu pour qu'il soit l'objet d'un article spécial.

Les méthodes ayant pour but de déterminer dans le sens que je viens d'indiquer les *potasses* et les *soudes* portent le nom de *méthodes alcalimétriques*, et leur ensemble constitue l'*alcalimétrie*.

Le principe de l'alcalimétrie est fondé sur les considérations suivantes : La potasse et la soude sont des mélanges d'alcalis libres et carbonatés et de sels étrangers. Quand on verse dans leur dissolution un acide, l'acide sulfurique ou bien l'acide oxalique, par exemple, les propriétés acides de ces corps disparaissent jusqu'à un certain point; ils sont ce qu'on appelle *neutralisés*. Leur action porte uniquement sur l'alcali libre ou carbonaté. Tant que cet alcali n'est pas neutralisé, c'est-à-dire tant qu'il en reste non combiné à l'acide, la liqueur demeure alcaline, et la teinture de tournesol y conserve sa couleur bleue. Dès que l'alcali est saturé la liqueur devient *neutre*, et si l'on ajoute le plus petit excès d'acide, la liqueur rougit le tournesol. La quantité d'acide qui perd de cette manière ses propriétés acides est proportionnelle à la quantité d'alcali qui s'y est fixée. Donc, lorsqu'on connaît la quantité d'alcali pur correspondant à un volume connu de l'acide employé, on en déduit facilement le *titre* de l'échantillon sur lequel on fait l'essai. L'acide choisi de préférence est l'acide sulfurique. Il faut l'avoir absolument pur et au maximum de concentration, c'est-à-dire à 66° Baumé.

La liqueur faite avec cet acide porte le nom de *liqueur normale d'acide sulfurique*. Elle est telle que 1 litre renferme exactement 100 grammes de $SO^3.HO$ (acide à 66).

On se sert, pour la verser dans le verre où se fait l'essai, d'une *burette alcalimétrique* dont chaque division représente $^1/_2$ centimètre cube. (Pour les précautions à prendre lors de la préparation de cette liqueur, voir les traités d'analyse.)

Descroizilles, le premier chimiste qui se soit occupé de l'analyse industrielle des potasses et des soudes, a imaginé cette méthode facile, rapide et exacte; Gay-Lussac a modifié le procédé sans en changer le principe et le fond.

Descroizilles faisait son essai avec de l'acide sulfurique étendu de telle sorte qu'un volume de 100 demi-centimètres cubes saturât exactement 5 grammes d'alcali sec et pur. Ce mode d'essai donnait le *titre alcalimétrique* de la matière. C'est ce titre que le commerce demande, bien qu'il ne donne pas une idée aussi exacte que le procédé de Gay-Lussac de la contenance en alcali pur, de la substance essayée.

De ce qui précède, résulte la définition suivante :

Le titre alcalimétrique d'un alcali est le nombre de centièmes d'un acide constant saturé par un égal poids de cet alcali. En ayant soin d'opérer sur 5 grammes de matière ou sur un volume de liqueur représentant ce poids, chaque degré de la burette correspond à 1 degré alcalimétrique pour 100 de l'alcali essayé.

Par exemple, en employant la liqueur normale d'acide sulfurique, 1 degré alcalimétrique correspondant à $^1/_2$ centimètre cube = 0gr.05 SO^3,HO quand on opère sur 5 grammes du produit à titrer. Il y a autant de degrés alcalimétriques que la quantité de matière essayée sature de fois le centième de son poids d'acide SO^3,HO. Si le nombre de degrés trouvé est 36, ceci veut dire que, en prenant le quintal pour unité, 100 kilogrammes de la matière titrée renferment, en alcali, de quoi saturer 36 kilogrammes de SO^3,HO.

Gay-Lussac, se basant sur des nombres calculés d'après les équivalents, prépare l'acide servant au titrage de manière à ce que les 100 demi-centimètres cubes (ou degrés alcalimétriques) contenant très-exactement 5 grammes de SO^3,HO saturent 4gr.816 de potasse ou 3.163 de soude, nombres donnés par les proportions.

$$SO^3,HO = 49 : KO = 47,2 :: 5 \div x = 4,816$$
$$SO^3,HO = 49 : NaO = 31 :: 5 : x = 3,163 \text{ (1)}.$$

Il est évident, d'après cela, que si l'alcali était pur et anhydre, il faudrait pour le neutraliser complétement employer les 5 grammes d'acide sulfurique qui, mêlés à l'eau, occupent les 100 demi-centimètres cubes ou 50 degrés alcalimétriques. Mais si l'alcali contient de l'eau, de l'acide carbonique ou des sels, il faudra employer moins d'acide pour neutraliser ce même poids de matière, puisque la proportion des corps (alcali et carbonate) sur lesquels agit l'acide sera d'autant plus faible qu'elle sera mélangée à une plus grande quantité de corps étrangers. S'il contenait, par exemple, moitié de son poids de corps étrangers, il n'y aurait que la moitié des 4gr.816 ou des 3gr.163 (suivant la nature de l'alcali) à neutraliser, et, par suite, on n'emploierait pour arriver à ce résultat que la moitié des 100 demi-centimètres cubes ou 50 demi-centimètres cubes : le nombre de demi centimètres cubes employés pour saturer un alcali est donc proportionnel à la quantité d'alcali réel en poids contenu dans un alcali quelconque et donne ainsi le *titre pondéral*, lequel diffère, comme on le voit, du titre alcalimétrique de Descroizilles, qui rapporte la quantité d'alcali à un chiffre constant d'acide saturé par un égal poids de la matière soumise à l'essai.

Si donc on cherche le nombre de centièmes d acide normal qui sont saturés par les poids respectifs 4gr.816 et 3,163 d'une potasse ou d'une soude quelconque, il est clair que ce chiffre représente le nombre de kilogrammes d'alcali pur contenus dans 100 kilogrammes de l'alcali brut.

D'après cela, on appelle *titre pondéral* d'un alcali brut, *le nombre de kilogrammes de matière alcaline pure qu'il renferme au quintal.*

Le titre le plus usité dans l'industrie est, comme je l'ai déjà dit, le titre alcalimétrique. Il est du reste facile, par une simple proportion, de passer du titre alcalimétrique au titre pondéral, et inversement.

Ces notions préliminaires, un peu longues, mais nécessaires à cause de l'importance de la question qui nous occupe, une fois bien établies, je vais aborder l'exposé des essais qui font le sujet de cet article.

II. — Essai de la soude brute.

Prise immédiatement au sortir des fours où on la fabrique, la soude brute, en pierres, renferme toutes les matières premières employées pour sa fabrication, ainsi que les produits intermédiaires qui se forment pendant cette opération. Ces matières fort nombreuses peuvent se diviser ainsi qu'il suit :

1° *Combinaisons de soude.* Soude caustique, sulfate et carbonate, chlorure et sulfure.

---

(1) On voit que, pour les deux méthodes, la quantité d'acide sulfurique est la même. Cette liqueur d'épreuve s'appelle *liqueur normale d'acide sulfurique* et se prépare comme je l'ai déjà dit plus haut.

2° *Combinaisons de chaux.* Chaux caustique, carbonate, sulfure, sulfite, hyposulfite, sulfate (formé par oxydation dans le produit qui reste longtemps exposé à l'air). A cette classe de combinaisons, il faut rattacher celles formées par la magnésie contenue toujours en plus ou moins grande quantité dans la chaux employée, et constituées par magnésie caustique, sulfate et silicate.

3° *Combinaisons de fer.* Oxyde et sulfure : enfin, outre les corps ci-dessus, de l'alumine, de la silice, du sable, du charbon et des traces d'outremer. Ce dernier produit se trouve même quelquefois en proportion notable dans les fours que l'on abandonne pour les réparer.

La soude brute contient aussi très-fréquemment des composés du cyanogène, qui prennent naissance par la réaction de l'azote de l'air sur le mélange de charbon et d'alcali au rouge.

Les mêmes composés se retrouvent dans la lessive brute, obtenue par le lessivage de la soude brute en *pierres*, et aussi dans les eaux-mères, qui ont laissé cristalliser le carbonate; mais ces dernières renferment surtout de la soude caustique et du sulfure de sodium. Quant au résidu insoluble que laisse la soude brute après son traitement par l'eau, résidu appelé *marc ou charrée de soude*, on y rencontre, outre les corps insolubles, une plus ou moins grande proportion des composés solubles retenus mécaniquement.

Les diverses matières que je viens d'énumérer sont rarement dosées toutes : l'analyse en est alors trop longue et minutieuse. Je ne décrirai que le titrage de celles qui sont dosées le plus généralement. Voyons d'abord comment on peut les reconnaître.

Je suppose que l'échantillon, s'il s'agit de soude brute en pierre, a été dissous dans l'eau.

a. On mélange la solution avec un excès de chlorure de baryum, on sépare au moyen du filtre le précipité formé de carbonate et sulfate de baryte; le liquide filtré est agité avec de l'hydrate de plomb pur pour séparer à l'état de sulfure de plomb l'acide sulfhydrique, s'il existe dans la solution, et le liquide filtré, de nouveau s'il y a lieu, est essayé avec du papier de curcuma. Si le papier brunit, cela indique la présence de la soude caustique. Dans le cas où la solution renferme du sulfure de sodium, il y a presque inévitablement de l'alcali caustique.

L'acide sulfhydrique se reconnaîtra à la coloration noire ou brune qu'aura prise l'hydrate de plomb ajouté dans le but de décomposer les sulfures dont la réaction est alcaline.

Cet essai n'a de valeur que pour les cristaux ou les lessives de cristaux, pour y découvrir la présence de l'alcali caustique.

b. La solution est additionnée d'un léger excès d'acide chlorhydrique pur, les acides sulfureux et sulfhydrique se reconnaissent ainsi à leur odeur; si, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux, il se forme un dépôt de soufre, cela pourrait indiquer la présence de l'acide hyposulfureux. Cependant, l'acide sulfhydrique, s'il est en assez forte proportion, peut aussi produire un dépôt de soufre.

Cette réaction doit être complétée par la suivante, si l'on veut avoir la certitude de la présence de ces composés. Si la solution contient de l'acide sulfhydrique, on y verse du sulfate de zinc et on filtre, puis on ajoute de l'azotate d'argent qui donne un précipité blanc volumineux.

La liqueur tenant en suspension le précipité est soumise à l'ébullition. Si le précipité brunit par suite de la formation de sulfure d'argent, cela dénote la présence de l'acide hyposulfureux; s'il devient noir par suite de réduction de l'argent à l'état métallique, cela dénote la présence de l'acide sulfureux. La présence de ce dernier acide se reconnaît encore de la façon suivante. A la liqueur préalablement traitée par l'acide acétique jusqu'à réaction faiblement acide on ajoute du sulfate de zinc et quelques gouttes de nitroprussiate de soude. L'acide sulfureux, s'il y en a, produit alors une coloration rouge, surtout par l'addition de quelques gouttes de prussiate de potasse.

c. J'ai déjà donné ci-dessus un moyen de reconnaître l'acide sulfhydrique ou les sulfures en recherchant l'alcali caustique (voyez *a*). Voici encore d'autres procédés : 1° On ajoute à la liqueur de l'acétate de plomb qui la trouble et la brunit plus ou moins; 2° on se sert encore, dans le même but, d'une solution de plombate de soude obtenue en précipitant un sel de plomb soluble par de la soude et redissolvant le précipité *dans un excès d'alcali*; 3° on suspend au-dessus de la liqueur contenue pour cela dans un flacon imparfaitement fermé et additionnée d'un léger excès d'acide chlorhydrique une bande de papier fixé au bouchon et

imprégné d'une solution d'acétate de plomb. Dans le cas où la solution contiendrait de l'acide sulfhydrique, la bande de papier doit brunir.

d. La solution sursaturée d'acide azotique est mélangée avec de l'azotate d'argent. S'il se forme un précipité blanc, caillebotté, soluble dans l'ammoniaque, cela dénote la présence du chlore.

Enfin, les sels de potasse se reconnaissent en ajoutant à la solution acidifiée par l'acide chlorhydrique et filtrée du chlorure de platine qui donne un précipité jaune serin de chlorure double de platine et de potassium; la chaux, au précipité qu'elle donne par une addition d'acide oxalique; le charbon et le sable, par l'aspect du résidu insoluble dans l'eau; et la silice, par son insolubilité dans l'eau et les acides après qu'on a évaporé en présence d'un excès d'acide un certain volume de la liqueur et qu'on en opère la redissolution.

Quant aux composés du cyanogène, on les met en évidence par leur action sur les sels de fer qu'ils colorent en bleu ou en vert dans une solution acide, après avoir neutralisé avec précaution la solution alcaline.

De tous ces divers composés, deux seulement, soude caustique et carbonate, sont toujours dosés; c'est de leur plus ou moins forte proportion que dépend la valeur vénale du produit industriel. Quelques autres, tels que : sulfure, sulfite, hyposulfite, sulfate, chlorure, sont dosés assez fréquemment, soit qu'on veuille être fixé sur la marche des fours, soit qu'on veuille établir d'une façon plus absolue le degré de pureté de la substance; on ne s'occupe des autres que dans des cas fort rares.

Cependant, quand il est nécessaire d'étudier la marche d'un four ou d'essayer une amélioration dans la fabrication, ces derniers composés doivent aussi être dosés.

Des méthodes fort nombreuses ont été proposées pour arriver à ce résultat. Beaucoup, tout en étant fort exactes, laissent à désirer sous le rapport de la rapidité de l'exécution, point capital pour l'industre. Je ne décrirai ici que celles permettant d'arriver rapidement à des résultats très-approchés, sinon tout à fait exacts.

A. — On prélève sur la masse grossièrement concassée un échantillon moyen. On en pèse exactement 10 grammes que l'on dessèche entre 150 et 200 degrés dans une capsule de platine tarée, en ayant soin de la couvrir au commencement pour éviter les pertes par décrépitation. On obtient ainsi la quantité d'humidité.

Ces 10 grammes sont ensuite épuisés par l'eau bouillante : le précipité recueilli sur un filtre taré et séché à 150 degrés fait connaître le poids total des matières insolubles. Ces matières sont constituées par : silice, substances terreuses ou sable, carbonate de chaux et charbon. Le filtre, replacé sur l'entonnoir, est arrosé avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis lavé à l'eau distillée, séché et pesé de nouveau. Le carbonate de chaux s'est dissous dans l'acide : on a donc sa proportion en retranchant le nouveau poids du filtre de celui obtenu précédemment. Le filtre et son contenu sont ensuite calcinés au rouge vif dans une capsule de platine, en ayant soin d'agiter la masse. La différence entre le second poids du filtre et celui que l'on obtient alors représente le charbon qui a été brûlé pendant la calcination. Le poids du résidu représente la silice et les matières terreuses.

B. — Pour doser les proportions des sels solubles contenus dans l'échantillon soumis à l'essai, on procède de la façon suivante :

On prélève sur la moyenne, après l'avoir réduite en poudre, un échantillon de 100 grammes que l'on introduit avec 1000 centimètres cubes d'eau distillée dans un flacon à large ouverture, fermé au moyen d'un bouchon de caoutchouc. La largeur du goulot de ce flacon permet d'y puiser directement, au moyen d'une pipette, une certaine quantité de liquide sans qu'il soit besoin de décanter la liqueur, opération qui remet en suspension les produits insolubles, et sans l'exposer inutilement au contact de l'air.

On agite au moins une heure pour être sûr de la parfaite dissolution des sels alcalins et on laisse déposer, en ayant soin de tenir le flacon hermétiquement fermé pour éviter l'oxydation par le contact de l'air. Dans les usines où l'on a un grand nombre d'essais de ce genre à exécuter, on peut, avec avantage, se servir de l'agitateur imaginé par Gay-Lussac pour l'essai, par voie humide, des alliages d'argent.

Un autre genre d'agitateur, bien moins coûteux et tout aussi commode, consiste en un

cadre de bois mobile, traversé par une barre ronde formant axe et reposant sur deux montants. Cette barre est terminée à l'une de ses extrémités par une manivelle, au moyen de laquelle on imprime à l'appareil un mouvement de rotation. Les flacons renfermant la soude en suspension dans l'eau sont disposés au-dessus et au-dessous de l'axe de façon à se faire équilibre, et maintenus par une planchette mobile percée de façon à laisser passer le goulot de chaque flacon et arrêtée sur les montants du cadre par des cales en bois.

1° *Degré alcalimétrique total.* — Quand la liqueur est devenue parfaitement limpide, on en prend avec une pipette 50 centimètres cubes, représentant 5 grammes; on referme aussitôt le flacon, et on procède sur cette quantité au titrage alcalimétrique par la liqueur normale d'acide sulfurique. (Voir pour les détails les *Traités de chimie.*) Ce premier essai donne le degré alcalimétrique total : soude carbonatée, soude caustique, sulfure de sodium.

2° *Caustique.* — On prend 100 autres centimètres cubes de la liqueur primitive, soit 10 grammes, que l'on verse dans une éprouvette graduée bouchant à l'émeri; on y ajoute environ 100 centimètres cubes d'une solution de chlorure de baryum obtenue en dissolvant 100 grammes de ce sel sec dans 1 litre d'eau; on complète avec de l'eau distillée un volume exact, 250 centimètres cubes, par exemple; on laisse le tout en contact pendant au moins une demi-heure en agitant à plusieurs reprises, puis on laisse déposer, et on filtre. On titre alors de nouveau avec la liqueur normale d'acide sulfurique, sur la moitié (ici 125 centimètres cubes) du liquide filtré, en ayant soin d'essayer la liqueur à la fin de la réaction avec le papier bleu de tournesol. Comme on n'a employé que la moitié du volume de liqueur primitive, on a ainsi la quantité de *soude caustique* contenue dans 5 grammes de la matière.

Comme on se sert, dans cette opération, d'une burette divisée en dixièmes de centimètres cubes pour verser l'acide normal dans la solution, il faut multiplier par 2 le nombre de centimètres cubes trouvé, parce que 1 centimètre cube correspond à 2 degrés alcalimétriques. 1 degré caustique correspond à 0,0408 NaO,HO.

Cette réaction est la même que celle dont j'ai parlé plus haut pour la recherche qualitative de l'alcali caustique. C'est BaO,HO qui est dosé, ainsi que l'indique l'équation :

$$NaO,CO^2 + NaO,HO + 2BaCl = BaO,CO^2 + 2NaCl + BaO,HO.$$

Cela ne change rien à l'expression des résultats, puisque la baryte a remplacé la soude, équivalent à équivalent : c'est toujours la même quantité, en poids et en volume, d'acide sulfurique normal qui sature l'une ou l'autre base.

3° *Sulfure.* — On prend 50 centimètres cubes de la liqueur primitive = 5 grammes : on les introduit dans un flacon de 1 litre, bouchant à l'émeri, que l'on remplit ensuite aux trois quarts d'eau distillée, puis on ajoute, goutte à goutte et avec précaution, de l'acide sulfurique étendu jusqu'à réaction légèrement acide; on bouche le flacon, agite doucement, puis, au moyen d'une burette divisée en dixièmes de centimètres cubes, on verse peu à peu une liqueur de sulfate de cuivre, préparée en dissolvant $33^{gr}.500$ de sulfate de cuivre cristallisé pur dans 1 litre d'eau. A chaque addition, on referme le flacon et on agite plus vigoureusement à mesure que la précipitation de l'acide sulfhydrique par le sulfate de cuivre devient plus complète. La fin de la réaction se reconnaît à ce que la liqueur ne brunit plus une bande de papier imprégné d'acétate de plomb.

L'acide sulfurique ajouté au commencement de l'opération, après avoir saturé la soude caustique et le carbonate, décompose le sulfure de sodium et met en liberté l'acide sulfhydrique.

Pour que ce titrage réussisse, il est nécessaire d'opérer le plus rapidement possible, afin de ne pas perdre d'hydrogène sulfuré chaque fois que l'on débouche le flacon, et pendant qu'on verse la liqueur de sulfate de cuivre. Cette liqueur, préparée ainsi que je l'ai dit, est telle que 4 centimètres cubes correspondent à 1 degré alcalimétrique de sulfure = $0^{gr}.042$ NaS = $0^{gr}.0332$ NaO. Pour avoir le degré de sulfure, il faut donc diviser par 40 le nombre de dixièmes de centimètres cubes employés (1).

4° *Chlore.* — On prend 10 centimètres cubes de liqueur = 1 gramme de soude brute. On les verse dans une fiole, puis on y ajoute un léger excès d'acide azotique et on fait bouillir.

(1) Pour avoir le degré alcalimétrique réel de l'échantillon soumis à l'essai, c'est-à-dire son titre réel en

On neutralise bien exactement, après refroidissement, par une solution très-étendue de potasse pure, *ne renfermant surtout pas de chlore*; on additionne la liqueur de quelques gouttes de chromate de potasse, puis on verse, avec une burette divisée en dixièmes de centimètres cubes, dans la solution ainsi obtenue, de la liqueur normale d'azotate d'argent (1) jusqu'à l'apparition du précipité rouge brun de chromate d'argent.

1 centimètre cube indiquera 1 pour 100 de chlorure de sodium dans la soude.

5° *Acide sulfurique.* — On prend 50 centimètres cubes de la liqueur d'essai (= 5 grammes), que l'on acidifie avec de l'acide chlorhydrique pur; on fait bouillir, puis on y ajoute un excès de chlorure de baryum, on filtre et calcine le sulfate de baryte qui s'est précipité, et de son poids on déduit celui de l'acide sulfurique.

6° *Sulfite et hyposulfite.* — Le dosage de ces corps est basé :

a. Sur la propriété que possède l'iode de transformer l'hyposulfite de soude en hyposulfate bisulfuré ou tétrathionate (méthode de dosage de MM. Fordos et Gélis), et le sulfite de soude en sulfate quand la solution est suffisamment étendue, c'est-à-dire quand, d'après M. Bunsen, l'auteur de cette méthode, elle contient au plus quatre à cinq centièmes en poids d'acide sulfureux.

La première réaction est représentée par la formule :

$$(1) \quad \underbrace{2(NaO,S^2O^2)}_{158} + \underbrace{I}_{127} = NaI + NaO,S^4O^5$$

La seconde est exprimée par la formule :

$$(2) \quad \underbrace{NaO,SO^2}_{63} + HO + \underbrace{I}_{127} = HI + NaO,SO^3$$

b. Sur ce que, sous l'influence du permanganate de potasse dans une liqueur acide et très-étendue, l'hyposulfite et le sulfite sont transformés en sulfates (Péan de Saint-Gilles).

$$(3) \quad \underbrace{5(NaO,S^2O^2)}_{395} + \underbrace{4(KO,Mn^2O^7)}_{632,8} + 7HCl = 5(NaO,SO^3) + 4(KO,SO^3) + MnO,SO^3 + 7MnCl + 7HO$$

$$(4) \quad \underbrace{5(NaO,SO^2)}_{315} + \underbrace{KO,Mn^2O^7}_{158,2} + 3HCl = 2MnCl + KCl + 5(NaO,SO^3) + 3HO$$

Appelons x la quantité de sulfite de soude et y la quantité d'hyposulfite qui se trouvent dans une quantité connue de lessive obtenue par le premier traitement de l'échantillon de soude brute, I et M les quantités respectives d'iode et de permanganate de potasse qu'il a fallu employer pour produire les réactions indiquées plus haut. On peut seulement arriver, dans le cas présent, à des nombres approchés, à cause de la difficulté de séparer bien nettement, pour le dosage, le sulfite de l'hyposulfite.

D'après l'équation (1), on voit que 158 parties d'hyposulfite de soude réagissent sur 127 d'iode, donc y d'hyposulfite réagit sur y' d'iode, quantité donnée par la proportion $\frac{158}{127} = \frac{y}{y'}$, d'où $y' = \frac{127\,y}{158} = 0,804\,y$, ou, pour ne pas conserver un grand nombre de

---

soude pure, il faut retrancher, du degré alcalimétrique trouvé en premier lieu, la somme des degrés alcalimétriques trouvés pour le caustique et pour le sulfure.

On peut encore opérer de la façon suivante : Peser 10 grammes de soude brute en poudre, les mélanger avec soin dans un creuset de platine avec un peu de chlorate de potasse en poudre, et chauffer le mélange au rouge pendant vingt à vingt-cinq minutes. Le produit de la calcination est dissous dans l'eau distillée, et le titre alcalimétrique, déterminé alors avec l'acide normal, est le titre réel. La calcination transforme, par l'action oxydante du chlorate de potasse, les sulfures, sulfites et hyposulfites en *sulfates*. Ces sels, ainsi que le chlorure de potassium qui résulte de la décomposition du chlorate, sont sans action saturante sur l'acide sulfurique.

(1) Cette liqueur se prépare en dissolvant 29 grammes d'azotate d'argent fondu blanc dans l'eau distillée et amenant la solution au volume de 1 litre ; 1 centimètre cube de cette liqueur = 0,01 $\overline{NaCl}$.

décimales, $y' = 0{,}8\ y$ qui représente la quantité d'iode nécessaire à la transformation de l'hyposulfite en tétrathionate.

De même, d'après l'équation (2), 63 de sulfite de soude réagit sur 127 d'iode, x de sulfite réagira sur x' obtenu au moyen de la proportion $\frac{63}{127} = \frac{x}{x'}$, $x' = \frac{127\ x}{63}$ d'où l'on tire, comme valeur approchée, $x' = 2\ x$, qui sera la quantité d'iode nécessaire à l'oxydation du sulfite.

Ainsi, il faudra dans cet essai :

Pour l'hyposulfite, $0{,}8\ y$ d'iode,
Pour le sulfite, $2\ x$ d'iode.

La somme de ces quantités étant connue (nous l'avons dite égale à I), on a donc :

$$(5) \qquad 0{,}8\ y + 2\ x = \mathrm{I}$$

Maintenant, d'après l'équation (3), on voit que, si pour 395 d'hyposulfite il faut 632,8 de permanganate, pour y il faudra y'' donné par la proportion $\frac{395}{632{,}8} = \frac{y}{y''}$ d'où $y'' = \frac{632{,}8\ y}{395}$ $= 1{,}6\ y$, nombre qui représente la quantité de permanganate nécessaire à l'oxydation de l'hyposulfite de soude pour sa transformation en sulfate.

De même pour l'équation (4), si pour 315 de sulfite il faut 158,2 de permanganate, pour x il en faudra x'', soit $\frac{315}{158{,}2} = \frac{x}{x''}$, puis $x'' = \frac{158{,}2\ x}{315} = 0{,}502\ x$, ou sensiblement $0{,}5\ x$ représentant la quantité de permanganate nécessaire à la transformation, par oxydation, du sulfite de soude en sulfate.

Il faut donc, dans ce nouvel essai :

Pour l'hyposulfite, $1{,}6\ y$ de permanganate,
Pour le sulfite, $0{,}5\ x$ de permanganate.

La somme de ces deux quantités nous l'avons dite égale à M, on a donc :

$$(6) \qquad 0{,}5\ x + 1{,}6\ y = \mathrm{M}.$$

Mais nous avons déjà :

$$0{,}8\ y + 2\ x = \mathrm{I},$$

et nous établissons, de cette façon, les deux relations nécessaires et suffisantes pour la résolution de notre équation à deux inconnues.

On en conclura les valeurs de x et de y qui sont :

$$x = \frac{2\ \mathrm{I} - \mathrm{M}}{3{,}5} \qquad \text{et} \qquad y = \frac{4\ \mathrm{M} - \mathrm{I}}{5{,}6}$$

La liqueur d'iode doit contenir $8^{gr}.010$ d'iode pur par litre, et la liqueur de permanganate $2^{gr}.820$.

Pour faire l'essai, on opère sur 100 centimètres cubes de liqueur (= 10 grammes) qui doit avoir été, au préalable, *désulfurée* par agitation avec un peu d'hydrate de plomb, ou mieux par une addition de sulfate de zinc en solution aqueuse. Cette désulfuration est fort importante, l'iode et le permanganate oxydant également bien le sulfure de sodium. On ajoute, à la solution étendue, de l'acide chlorhydrique pur jusqu'à ce que la réaction soit très-nettement acide ; on y mêle un peu d'empois d'amidon, puis on verse goutte à goutte, avec une burette divisée en dixièmes de centimètres cubes, la solution d'iode jusqu'à coloration bleue. On déduit du nombre de divisions employées la valeur de I.

Pour le second essai, on prend la même quantité (100 centimètres cubes) de liqueur toujours désulfurée ; on étend d'environ 50 centimètres cubes d'eau, ajoute de l'acide et verse la solution de permanganate jusqu'à coloration rosée persistante : on a ainsi la valeur de M. Il est bon d'exécuter ce titrage aussi rapidement que possible.

7° *Silice, alumine, oxyde de fer, chaux, magnésie.* — Si l'échantillon soumis à l'analyse contenait de la silice et de l'alumine, on s'en serait aperçu en faisant l'essai alcalimétrique, en ce que la liqueur se serait troublée au moment de la saturation. Les soudes, qui ont été forte-

ment chauffées sur la sole des fours, en contiennent toujours des proportions plus ou moins fortes, dont il est souvent nécessaire de tenir compte. On doit alors sursaturer 10 grammes de soude brute par l'acide chlorhydrique pur, évaporer à siccité, reprendre par de l'eau acidulée, filtrer pour séparer et peser la *silice* après calcination. La liqueur filtrée contient l'alumine, l'oxyde de fer, la chaux et la magnésie. *L'alumine et l'oxyde de fer* sont précipités ensemble par l'ammoniaque. On en prend le poids après filtration, lavage et calcination. Si l'on a intérêt à les séparer, on peut redissoudre le précipité après l'avoir pesé et doser le fer à l'aide du permanganate de potasse ; le poids de peroxyde de fer correspondant, retranché du poids total du précipité, donne, par différence, la proportion d'alumine. Dans la liqueur filtrée, on précipite la *chaux* à l'état d'oxalate par l'oxalate d'ammoniaque : après avoir laissé la liqueur déposer douze heures dans un endroit chaud, on filtre et lave l'oxalate de chaux qui est transformé, par la calcination, en carbonate ou en chaux vive. Enfin, la *magnésie* est séparée de la liqueur filtrée à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Les méthodes d'essai que je viens de décrire s'appliquent sans restriction aux dosages des lessives, sels et cristaux de soude, marcs, etc.

Il est utile de connaître la proportion de ces dernières substances lorsque la soude doit servir à la fabrication du verre, du cristal, des émaux, etc.

Les oxydes des métaux proprement dits pourraient communiquer à ces produits des colorations que l'on cherche à éviter, ou qui altéreraient les couleurs que l'on veut obtenir.

Dans ce cas, la présence du manganèse, qui existe presque toujours en petite quantité dans les soudes artificielles, n'est pas à craindre, car il y est à l'état d'acide manganeux et on en ajoute presque toujours pour ces fabrications. Il jouit, en effet, de la propriété d'empêcher les colorations dues aux autres oxydes, notamment à l'oxyde de fer.

M. Ferdinand Jean a donné, pour les essais à exécuter sur les soudes, un procédé rapide et qui mérite d'être signalé pour son degré d'exactitude. Voici comment il se pratique :

Peser 4 grammes de la soude à essayer, et la dessécher pour avoir la quantité d'eau. Peser 1 gramme du produit sec et l'introduire dans un tube au travers duquel passe un courant d'acide carbonique sec. Le laisser dans l'appareil pendant une demi-heure, puis le chauffer de nouveau à l'étuve à 110 degrés pour chasser quelques traces d'acide carbonique retenues mécaniquement. Le jeter sur un filtre et l'épuiser par des lavages à l'eau distillée tiède jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par le chlorure de baryum. Recueillir la liqueur filtrée, puis la précipiter par un léger excès de chlorure de baryum. Laisser déposer, recueillir le précipité sur un filtre taré, laver à l'eau bouillante, sécher et peser. On a ainsi un poids représentant le carbonate et le sulfate contenus dans la matière. On traite le précipité sur le filtre avec de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique pur; le carbonate de baryte se dissout : après lavage, on sèche le filtre et on prend de nouveau le poids qui donne la quantité de sulfate de baryte correspondant à l'acide sulfurique. On a donc déjà les éléments de calcul pour l'eau, l'acide sulfurique et la quantité totale de soude.

Pour doser le carbonate de soude, on pèse 1 gramme de produit desséché, on le dissout dans l'eau, on précipite la liqueur filtrée par du chlorure de baryum, on recueille le précipité sur un filtre et, après l'avoir lavé et séché, on prend le poids, duquel on déduit le poids de sulfate de baryte trouvé dans le premier dosage. On a donc une quantité de carbonate de baryte correspondant au carbonate de soude contenu dans l'essai.

La différence entre les poids de carbonate de baryte trouvés dans les deux essais indique la quantité de carbonate de baryte qu'il faut transformer, par le calcul, en *soude caustique ;* le second essai a donné la quantité de *carbonate de soude.*

Pour déterminer la proportion de *sulfure de sodium*, on pèse de nouveau 1 gramme de produit desséché, et on prend le titre alcalimétrique. L'excès du titre trouvé sur le titre alcalimétrique, calculé au moyen des deux données précédentes (caustique et carbonate), indique la quantité d'alcali existant à l'état de sulfure.

Je citerai encore, pour le dosage du sulfure de sodium, le procédé suivant, dû à Verstraet et basé sur l'emploi d'une solution titrée d'azotate de cuivre et d'ammoniaque.

Cette liqueur se prépare en dissolvant 9gr.737 de cuivre métallique pur dans à peu près 40 grammes d'acide azotique, chassant par l'ébullition les dernières traces de composés

nitreux, ajoutant 300 centimètres cubes d'ammoniaque et étendant d'eau de façon à faire 1 litre.

1 centimètre cube de cette solution = 0.01 de NaS pur et sec.

Pour opérer au moyen de cette liqueur, on prend 100 centimètres cubes de la liqueur résultant du premier traitement de la soude brute (B) et correspondant à 10 grammes de produit brut, et on les verse dans une fiole de 250 centimètres cubes, on y ajoute environ 100 centimètres cubes d'ammoniaque pure, on porte à l'ébullition et, à l'aide d'une burette divisée en dixièmes de centimètres cubes, on verse la solution titrée de cuivre dans la liqueur bouillante. On agite en maintenant l'ébullition pour faciliter le dépôt de précipité d'oxysulfure de cuivre dont la formule correspond à Cu 0,5 CuS. Il se produit d'abord des flocons noirs qui ensuite deviennent jaunâtres et se répandent dans tout le liquide. A la fin de la réaction, ils sont moins volumineux et peu colorés; et quand il ne s'en forme plus, signe indiquant la précipitation complète du sulfure de sodium, une goutte de solution cuprique donne au liquide une teinte bleuâtre indiquant la fin de la réaction. Chaque dixième de centimètre cube, versé dans la liqueur alcaline, représente 0,01 pour 100 de sulfure puisqu'on a opéré sur 10 grammes.

Tous ces procédés de dosage ne donnent pas, sauf l'essai alcalimétrique, des résultats *absolument* exacts, mais il ne faut pas oublier que l'on n'a en vue, dans ce genre d'essais, que le moyen d'arriver rapidement à un résultat aussi approché que possible. Un grand nombre de méthodes, fort exactes d'ailleurs, ne peuvent être employées dans l'industrie à cause de leur lenteur, et on doit leur préférer des procédés moins sensibles, mais permettant d'évaluer promptement la richesse de la matière soumise à l'examen du chimiste. Du reste, ces essais étant tous exécutés de la même façon, les résultats obtenus sont toujours comparables.

Ainsi que je l'ai dit au commencement de cet article, tous les procédés de dosage que j'a décrits peuvent s'appliquer aux potasses brutes, lessives et carbonates de potasse. On convertit par le calcul, quand cela est nécessaire, comme pour le sulfite, l'hyposulfite et le sulfure, le résultat trouvé en sel correspondant de potasse.

On n'a aucun intérêt à falsifier industriellement les soudes par la potasse qui donne moins de degrés et est d'un prix plus élevé; mais les fabricants ont, au contraire, un avantage à mêler la soude à la potasse, parce qu'elle coûte moins et donne plus de degrés. La présence, en petite quantité, de la soude dans la potasse est naturelle et indépendante de la volonté du fabricant; mais cette quantité ne doit jamais aller au-delà de 6 à 8 pour 100. Le simple titrage de la potasse ne suffit donc pas, à beaucoup près, pour indiquer sa qualité. En effet, quand elle contient de la soude, elle nuit à la fabrication de l'iodure de potassium, dont elle empêche en partie la cristallisation, l'iodure de sodium étant beaucoup plus soluble et même déliquescent; à celle des savons mous, qui prennent une dureté particulière aux savons de soude. La présence de la soude est surtout nuisible à la fabrication du cristal, pour lequel on doit employer des potasses aussi absolument exemptes de soude que possible, cette dernièrei base leur communiquant une couleur particulière que l'on ne peut faire disparaître.

Un grand nombre de procédés ont été indiqués pour déterminer la quantité de soude contenue dans une potasse.

Un des premiers auxquels on a eu recours consiste à précipiter la potasse par le chlorure de platine.

Un second moyen d'arriver à ce résultat consiste à transformer les deux alcalis en sulfates ou en chlorures, dont on prend le poids total, puis on détermine la quantité de chlore ou d'acide sulfurique existant dans le mélange. A l'aide de ces données, on établit une équation permettant de calculer la valeur approchée des deux inconnues, soude et potasse. Pour ce qui regarde ces deux procédés, je renverrai le lecteur aux traités d'analyse chimique où ces opérations se trouvent minutieusement décrites.

M. O. Henry se sert, pour arriver au même but, d'une solution titrée de perchlorate de soude, à l'aide de laquelle il précipite la potasse.

M. Mohr a indiqué une méthode rapide donnant des résultats exacts. Elle consiste à séparer la potasse à l'état de bitartrate et à doser celui-ci à l'aide de la solution acide normale. Voici comment on opère : on prend un certain poids de l'échantillon, on le dissout dans un vase

taré, puis on sature la liqueur par de l'acide tartrique pulvérisé, en se servant du tournesol pour indiquer le moment de la saturation. Cela fait, on pèse une quantité d'acide tartrique égale à celle qui a saturé la liqueur, et on l'y ajoute pour former des bitartrates de soude et de potasse. On évapore la liqueur à sec, et on reprend la masse saline par une solution saturée à froid de bitartrate de potasse obtenue en laissant ce dernier sel en contact avec de l'eau froide, pendant vingt-quatre heures, et agitant fréquemment. Tous les sels formés pendant la saturation ou existant déjà dans la liqueur, autres que le bitartrate de potasse, sont solubles dans cette solution. En filtrant le précipité, on le sépare de tous les sels qui l'accompagnent. Il ne reste plus qu'à le laver avec la solution saturée de bitartrate, le sécher, le calciner dans un creuset de platine et prendre le titre alcalimétrique du carbonate de potasse qui reste comme résidu. En ayant soin d'employer, pour recueillir le précipité, un filtre d'un petit diamètre, la quantité de solution de bitartrate dont il reste imprégné est tout à fait négligeable.

En terminant, je citerai comme méthodes d'une exactitude rigoureuse, pour la détermination du titre et de la valeur commerciale des soudes et des potasses, celles imaginées par MM. Fresenius et Will.

Elles consistent à faire agir une quantité pesée d'acide sulfurique sur les alcalis carbonatés et à déterminer, en poids, la perte d'acide carbonique à l'aide du petit appareil servant à doser l'acide carbonique des calcaires. Le mode d'opérer est absolument le même. On chauffe, à la fin de la réaction, la fiole qui contient le mélange d'alcali et d'acide pour chasser complétement tout l'acide carbonique. Pour éviter la décomposition des sulfures, sulfites et hyposulfites, on mélange à l'alcali, sur lequel on fait l'essai, un peu de bichromate de potasse qui les oxyde et les transforme en sulfates qui n'ont plus d'influence sur la réaction. L'alcali caustique se dose en évaporant une solution d'un poids connu d'alcali avec du carbonate d'ammoniaque qui le transforme en carbonate et déterminant l'acide carbonique dégagé ensuite, quand on traite le résidu dans l'appareil à dosage de CO^2.

Ces procédés, bien que fort rapides et donnant des résultats certainement plus exacts que ceux employés journellement, et dont je viens d'essayer de donner une idée, n'ont pas encore été acceptés par l'industrie.

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION DE VIENNE.

Par M. E. Kopp (1).

Groupe III (suite). — Sections III et IV.

Industrie des corps gras et produits de la distillation en vases clos.

La réunion des sections III et IV paraîtra très-naturelle si l'on considère que non-seulement les matières premières ont, dans beaucoup de cas, une grande ressemblance (comme par exemple la stéarine et la paraffine, les huiles végétales et les huiles minérales), mais que les procédés de fabrication sont aussi bien souvent les mêmes (traitement des huiles à l'acide sulfurique, distillation des acides gras, expression par presses hydrauliques, etc.), et que les produits ont d'ordinaire des usages semblables (servant à l'éclairage, au graissage des machines, etc.).

La Suisse n'avait aucun exposant dans la section IV. Nous mentionnerons les exposants non en les groupant par pays, mais à l'occasion des différentes branches d'industrie, ce qui rendra le rapport à la fois plus clair et plus succinct.

Les matières premières, les matières grasses se divisent d'après leur origine en végétales, animales et minérales, et d'après leur nature en liquides et solides, avec des transitions presque insensibles de l'état solide à l'état liquide.

A. — Industrie des graisses.

1° *Huiles et graisses végétales.* — Une végétation luxuriante étant essentiellement favorable à la formation des graisses et des autres matières semblables, il n'est pas étonnant que les

(1) Voir *Moniteur scientifique*, livraisons de mars, avril, mai, juin, juillet, août et décembre 1874.

pays tropiques surtout aient envoyé à l'exposition de Vienne un contingent riche et varié de produits végétaux contenant des matières grasses, tels que des graines, des noix, des fruits, etc.

L'huile d'olives était surtout exposée par l'Italie, la France méridionale, l'Espagne, le Portugal, la Turquie, la Grèce, l'Egypte, l'Algérie et en général par tous les États de la côte septentrionale de l'Afrique.

Les huiles les plus fines sont fournies par l'Italie (1,600,000 hectolitres) et la France (250,000 hectolitres). L'Espagne (dans les territoires de l'Ebro, du Guadalquivir et de la Guadiana ainsi qu'aux Iles Baléares) et la Turquie, dans la Syrie, la Roumélie, l'Albanie, l'Asie mineure et aux îles de Candie, Chypre, Rhodes (Samos), ont une production bien plus considérable que la France; mais ces huiles sont beaucoup moins estimées pour la table, parce que les olives n'y sont pas soumises à un traitement rationnel. Ces huiles trouvent cependant un très-grand emploi dans la fabrication des savons et la teinture en rouge d'Andrinople, et ces pays en exportent chacun pour 25 ou 30 millions de francs par an.

Dans quelques contrées (à Bari, à Livourne, à Corfou, en Grèce), on enlève aux résidus pressés des olives le reste de l'huile par un traitement au sulfure de carbone. Ces huiles servent à la fabrication des savons ou au graissage des machines, usage auquel elles s'adaptent très-bien à cause de leur grande consistance qui provient d'une forte teneur en palmitine.

Le traitement au sulfure de carbone, initié par Deiss, des résidus des huiles ordinaires de colza, désignés généralement sous le nom de tourteaux, n'a pas eu de succès, parce que la quantité d'huile contenue dans ces tourteaux est petite et trouve déjà un emploi plus utile en servant à la nourriture et surtout à l'engraissement du bétail.

Dans la section belge, M. van Haecht, à Molenbeck-Saint-Jean, avait exposé le modèle d'un appareil à extraction au sulfure de carbone, construit d'une façon très-rationnelle, pouvant servir à traiter des graines, mais surtout des résidus de matières grasses non employables à la nourriture du bétail, par exemple des chiffons de nettoyage des machines ou de la laine graisseuse.

Bien que les huiles non siccatives (huile de colza, etc.) aient trouvé dans le pétrole américain un concurrent très-sérieux dans l'emploi à l'éclairage, la demande de ces huiles pour d'autres usages, surtout pour la fabrication des savons et le graissage des machines, a augmenté d'une façon telle que non-seulement en France, en Allemagne, en Angleterre, en Belgique, en Autriche, et en Russie, on cultive sur une grande échelle les graines indigènes, mais qu'on y importe un grand nombre de noix et de graines exotiques. Citons seulement les noix d'arachis (dont on importe annuellement 100,000 tonnes, surtout du Sénégal et du Congo), les graines de sésame (30,000 tonnes par an du Sénégal seulement), les graines de coton, les noyaux des noix de coco, les noyaux de palmiers, les noix de carapa, etc. Les colonies françaises, surtout la Cochinchine et la Guyane (de cette dernière colonie on rapportait que dans le district de Cachipour, après la récolte, les noix de carapa, qui contiennent de 60-70 pour 100 d'huile, couvrent un terrain de 60 kilomètres de longueur à une hauteur de 10 centimètres). La Chine, le Japon, le Brésil, l'Océanie, les Indes, l'Egypte, la Turquie peuvent fournir des quantités presque illimitées de matières végétales oléifères, dont des échantillons nombreux étaient exposés à Vienne.

Les graines de coton ne servent que depuis peu de temps à la fabrication des huiles; autrefois on les jetait simplement. Aujourd'hui l'industrie a réussi à les décrasser d'une façon si complète des fibres de coton qui y adhèrent toujours, qu'après avoir été pressées, les tourteaux peuvent servir comme aliment du bétail. L'huile brute est d'un violet rougeâtre tirant sur le brun; mais elle peut être purifiée et décolorée au moyen des alcalis, si bien qu'elle sert dans beaucoup de cas comme surrogat de l'huile d'olives et que souvent même on l'emploie pour falsifier cette dernière.

Deux maisons de la Nouvelle-Orléans, les Bienville Oil Works et Symensky, avaient exposé de la graine et de l'huile de coton, ainsi que tous les produits intermédiaires. L'huile de palme (dont on importe maintenant au moins 50 millions de kilos en Europe) se retire des ufrits de l'*Avoira Elais* ou *Elais gyanensis*, qui sont de couleur jaune foncé et de la grandeur

d'un œuf de pigeon. Les fruits sont en grappes et contiennent un noyau très-dur qui renferme la graine, et une pulpe fibreuse qui contient l'huile; pour l'en séparer on fait bouillir le fruit avec de l'eau; l'huile monte alors à la surface et peut être enlevée.

Autrefois on jetait les noyaux, maintenant on en retire la matière grasse et on emploie le résidu à la nourriture du bétail.

De la même façon on utilise les noyaux des noix de cocos; ils fournissent une graisse assez consistante, ce qui oblige de les presser à chaud.

On emploie encore en grand nombre les presses dites à coin ou à vis, mais les presses hydrauliques commencent à s'introduire de plus en plus dans les usines nouvelles et bien montées. Dans la section anglaise, P. Sibree (de Driffield) en avait exposé une, qui était capable d'exercer une pression de cent trente tonnes ou de cent cinquante-quatre atmosphères.

Les quatre plateaux, entre lesquels on place les graines préalablement moulues, sont en tôle épaisse cannelée à l'intérieur, revêtus sur les bords de feutres, qui permettent d'y placer les graines directement, sans les envelopper dans des toiles. Sur les deux côtés les plus larges il y a des poignées, tandis que du côté opposé sont adaptées des bandes de cuir formant charnière. L'huile s'écoule facilement et les gâteaux, qui sont en feuillets à arêtes vives et très-durs, peuvent être enlevés rapidement et sans difficulté.

Une mention spéciale est méritée par l'huile de maïs, que M. J.-F. Gartner fils, à Rannersdorf près Vienne, avait exposée à côté d'huile de colza, d'huiles pour machines, etc. Le maïs contient de 6 à 7 pour 100 d'huile qui se trouve surtout, dans l'embryon, constituant environ $^1/_{10}$ du poids de la graine. Par un mécanisme spécial on est arrivé, lors de la mouture, à séparer l'embryon de la graine et à en extraire ensuite l'huile.

L'huile était transparente et d'un beau jaune clair; les gâteaux exprimés ou tourteaux sont une nourriture excellente pour le bétail, contenant beaucoup de matières azotées, de l'amidon et des phosphates. La farine de maïs, dont l'usage est très-répandu dans les pays méridionaux, devient, par la séparation des embryons, bien plus propre à la fabrication du pain de maïs, et l'on peut prédire en conséquence un grand avenir à cette nouvelle branche d'industrie.

L'importation de l'huile de coco, retirée des fruits du palmier à coco, a beaucoup augmenté ces dernières années, car son emploi à la fabrication des huiles lubrifiantes et surtout du savon a pris une grande extension. On l'ajoute souvent à d'autres graisses parce que les savons d'huile de coco possèdent la propriété de pouvoir contenir une forte proportion d'eau sans perdre en consistance et en dureté.

Les pays qui produisent le plus d'huile de coco sont les colonies anglaises, hollandaises, françaises et surtout le Brésil.

Parmi les huiles siccatives qui servent à la fabrication des vernis et savons gras, l'huile de lin est, sans contredit, la plus importante. La graine de lin est surtout cultivée en Russie, mais, aujourd'hui, la Turquie en exporte aussi une assez grande quantité, et la culture du lin fait des progrès rapides en Algérie. La meilleure graine sert toujours pour faire les semailles, et ce n'est que de la graine de seconde qualité qu'on retire l'huile.

Les huiles de pavot, de noisettes, de faîne et de chènevis ont un assez grand emploi comme huiles siccatives. Pour la peinture, on se sert de préférence de l'huile de noix de bancoule (*aleurites triloba*) et de la graine de safflor (*carthamus tinctorius*). Les noix de bancoule viennent en grandes quantités des *Iles de la Société* et l'huile de carthame ou de safflor est fabriquée surtout en Algérie.

2° *Huiles et graisses animales.*

Les huiles de baleine, de requin, de hareng, de morue, de phoque, de tortue et l'huile de lard (*lard oil*), étaient exposées surtout par les pays septentrionaux, la Russie, la Suède, la Norwége, le Danemark, les États-Unis, mais aussi par les colonies anglaises et françaises, les Indes orientales et le Brésil; entre autres étaient exposés du lard de phoque bien conservé et de la belle huile de baleine d'un brun clair, du Groënland, de Bergen, de Hammerfert, de la Martinique, de l'huile de phoque de Kasan, de l'huile de hareng d'Astrakan.

A Cincinnati, on obtient le *lard oil* (huile de lard) en laissant refroidir la graisse de porc

ordinaire très-lentement ; la graisse solide (margarine ou palmitine) se sépare alors à l'état cristallin et l'oléine liquide ou *lardoil* s'en égoutte et est recueillie à part.

Une mention spéciale est due à l'huile de foie de morue, dont des spécimens nombreux et de qualité excellente étaient exposés par de nombreux fabricants. Cela est dû surtout à la méthode de préparation perfectionnée de ce produit. Autrefois on exposait au soleil les foies de morues et on obtenait ainsi une huile très-colorée, impure et très-souvent rance ; maintenant, on les traite, aussi frais que possible, dans des vases fermés hermétiquement par la vapeur, et l'on obtient ainsi une huile claire, peu colorée et n'ayant aucun goût désagréable.

Les colonies françaises Saint-Pierre et Miquelon, Mack à Tromsoë, Steens au cap Nord, Pallizer à Saint-Pétersbourg, Bell à Londres, Catts à Groningen, avaient exposé de magnifiques produits de ce genre. Les maisons citées en dernier lieu les font fabriquer aux îles Loffod, elles-mêmes.

Les résidus et déchets de poissons sont souvent traités par la vapeur ; on obtient, d'un côté, de l'huile et, de l'autre, du guano de poisson très-estimé pour l'agriculture.

Dans les sections anglaise et américaine, il y avait du spermacéti provenant du cachalot, en partie à l'état naturel, en partie à l'état de bougies et à l'état d'huile.

Les suifs étaient exposés naturellement par presque tous les pays, mais surtout par la Russie. Malheureusement, les expositions des Etats de La Plata et de Montevideo, celle des États-Unis et de la Nouvelle-Hollande n'étaient nullement en rapport avec leur énorme production en graisse de bœuf, de porc ou de mouton. En revanche, les États-Unis avaient exposé des tableaux fort intéressants, représentant les grandes boucheries de porc à Cincinnati et Saint-Louis, et les différentes phases de la préparation du lard et des huiles de lard.

Enfin, l'on doit compter encore au nombre des graisses animales la cire d'abeilles, dont des échantillons nombreux étaient exposés, partie à l'état brute, partie sous forme de bougies, de fruits, de fleurs, etc.

La cire brute était, en général, assez fortement colorée, depuis le jaune clair jusqu'au brun foncé. Par des réactifs oxydants minéraux, tels que l'acide chromique, l'acide chlorique et le chlore, on peut la blanchir, d'après les mêmes méthodes qui sont employées pour l'huile de palme jaune. Cependant, le blanchiment chimique n'a qu'un emploi restreint ; dans la plupart des cas, on blanchit la cire en l'exposant à l'état de feuilles minces à l'air et au soleil.

Les meilleures sortes de cire provenaient de la Turquie, de la Roumélie, de la Russie méridionale, de la Hongrie, de l'Autriche, de la Grèce et des landes de l'Allemagne du Nord.

Mentionnons encore, à côté de la cire d'abeilles, un grand nombre de cires végétales servant également à la fabrication des chandelles ou bougies, telles que les cires du Japon et de la Chine, les cires brésiliennes de Carnauba et d'Ocuba, de la cire de myrte américaine et africaine, enfin, de la cire d'Andaquiez et de palmier (*ceroxylon andicola*) de l'Amérique centrale.

3° *Huiles et graisses minérales.*

Nous désignerons comme huiles minérales, les naphtes, les pétroles bruts, etc., qui se trouvent en grande quantité et forment un article de commerce important dans l'Amérique du Nord (pétrole), en Russie, dans les contrées transcaucasiennes et sur les bords de la mer Caspienne (naphtes), dans les Indes-Orientales (goudron de Rangoon), dans la Galicie et dans la Roumélie (pétroles et ozokérite). Nous en parlerons à l'article des produits de la distillation sèche.

Comme graisses minérales solides, on peut considérer les asphaltes, les bitumes et la cire minérale (ozokérite).

Cette dernière a trouvé dans ces derniers temps des emplois variés et mérite spécialement d'attirer l'attention. Elle se rencontre surtout près de Drohobyez et Boryslaw en Galicie, où on la trouve sous forme de nids dans les schistes salifères. La Roumélie et la Transcaucasie en avaient aussi exposé des échantillons nombreux.

On fond l'ozokérite brute et on la décante pour la séparer des impuretés minérales et du

sable; elle forme ainsi, en se refroidissant, une masse brun foncé, fondant à 60° et servant depuis longtemps dans la Galicie à fabriquer des chandelles qui brûlent avec une belle flamme.

Pendant quelque temps, l'ozokérite était soumise à la distillation en vases clos pour obtenir du photogène, de l'huile solaire et de grandes quantités de paraffine belle et blanche et à point de fusion élevé.

Aujourd'hui, on a trouvé des moyens pour blanchir directement l'ozokérite, et on l'obtient sous une forme ressemblant beaucoup à la cire d'abeilles et servant à fabriquer des bougies qui non-seulement brûlent avec une lumière très-vive, mais qui sont si difficilement fusibles (50° à 60°), qu'elles ne se courbent même pas dans les pays tropiques, ce qui aurait lieu pour les bougies de paraffine ordinaires.

Cette nouvelle industrie de l'ozokérite était surtout bien représentée par l'Autriche.

La fabrique privilégiée de Stockerau avait exposé de la cérésine ressemblant, à s'y tromper, à la cire d'abeilles, tant à l'état jaune qu'à l'état blanc, sous forme de gâteaux, de bougies et de fruits, etc. Cette cérésine, qui, à ce qu'on prétendait, supporte une chaleur de 215° sans changer sa couleur, serait, d'après les fabricants exposants, préparée directement avec de l'ozokérite pure. D'après le rapport du docteur H. Schwartz, ce ne serait, au contraire, qu'un mélange de cire d'abeilles ordinaire avec de la paraffine plus ou moins molle.

Dans les industries basées sur l'exploitation des huiles et des graisses, savoir : la fabrication des chandelles de suif, des bougies de stéarine et de cire, des acides stéarique et oléique et de la glycérine, des savons durs, mous et parfumés, enfin, des huiles à graisser, aucun progrès remarquable n'est à consigner depuis 1867.

Mais, d'un autre côté, on voyait facilement que, dans la plupart des pays, les méthodes de fabrication anciennes et imparfaites étaient remplacées dans beaucoup d'établissements par les méthodes nouvelles et plus parfaites, et, par suite, les produits exposés étaient en général de qualité excellente.

On commence aujourd'hui, de plus en plus, à couler les chandelles de suif au lieu de les tremper comme autrefois, et l'on obtient ainsi des produits bien plus réguliers et plus beaux.

Comme matière première, l'on se sert d'un suif naturellement dur et de qualité exceptionnellement bonne, ou, à défaut, d'un suif artificiellement durci. On y arrive par des agents oxydants ou provoquant la fermentation, ou par l'influence de l'air et de l'humidité, ou bien aussi on emploie des mélanges de suif avec une quantité plus ou moins considérable d'acide stéarique ou palmitique ou avec des sortes de cire dure, telles que la cire de Carnauba ou l'ozokérite, etc. De cette façon, on obtient des bougies à bon marché, bien préférables aux anciennes qui, toujours, étaient sales et graisseuses ; elles coulent bien moins, fondent moins facilement et brûlent avec une flamme plus éclairante.

La fabrication de l'acide stéarique se fait, on le sait, d'après deux méthodes tout à fait différentes.

La première se base sur la saponification des graisses, au moyen de l'hydrate de chaux ; la glycérine reste dans les eaux-mères et peut en être retirée par évaporation. Le savon calcaire est décomposé par l'acide sulfurique dilué ; il se forme du sulfate de chaux, et les acides gras sont mis en liberté et surnagent. Après refroidissement, les acides gras sont pressés d'abord à froid, puis à chaud, pour effectuer la séparation de l'acide stéarique solide et de l'acide oléique liquide.

La seconde méthode se base sur la décomposition des graisses au moyen de l'acide sulfurique concentré (saponification sulfurique) ; dans ce cas, la glycérine est ordinairemen perdue. Les acides gras mis en liberté sont, en général, fortement colorés et, après le lavage, ils doivent être purifiés par une distillation à l'aide de vapeur d'eau surchauffée. Ainsi décolorés, on les soumet à la presse pour séparer l'acide stéarique de l'acide oléique.

Le procédé à la chaux fournit un peu moins d'acide stéarique, mais celui-ci a un point de fusion plus élevé et fournit les bougies les plus belles et les moins fusibles. L'acide oléique, obtenu en quantité relativement plus grande, est également d'excellente qualité. Le procédé à l'acide sulfurique fournit un peu plus d'acide solide (parce qu'une partie de l'acide oléique

est transformée sous l'action de l'acide sulfurique en acide élaïdique solide), mais l'acide stéarique ainsi obtenu a un point de fusion moins élevé, les bougies sont, par conséquent, également plus fusibles, grasses au toucher et beaucoup moins belles et brillantes que celles qu'on obtient par le procédé à la chaux. L'acide oléique est en quantité moindre et sa qualité est également moins bonne. L'avantage du procédé est qu'il permet d'employer des graisses de qualité même très-mauvaise, qui ne seraient presque plus traitables par le procédé à la chaux ; il s'applique aussi très-bien au traitement de l'huile de palme. En France, en Allemagne, en Autriche, en Russie, en Italie, en Espagne et en Portugal, où, en général, on travaille avec de bonnes sortes de graisse, du suif, par exemple, on suit, en général, le procédé à la chaux ; tandis qu'en Angleterre, en Belgique, en Hollande et aux Etats-Unis, le procédé à l'acide sulfurique a gagné beaucoup de terrain.

Dans ces derniers temps cependant, depuis que la glycérine a trouvé tant d'emplois utiles et lucratifs, depuis qu'on a appris à la purifier par la distillation et la dessiccation dans le vide, et de l'obtenir à l'état chimiquement pur et même cristallisée, depuis surtout que le procédé si important de la saponification avec une petite quantité de chaux, mais à l'aide d'une forte pression, procédé dû à M. de Milly, s'est de plus en plus introduit dans la pratique, la saponification calcaire a, de plus en plus, remplacé la saponification sulfurique. L'opération s'exécute de la manière suivante :

La graisse (en général du suif) est saponifiée dans des chaudières en cuivre, avec 3 à 4 pour 100 de chaux, sous une pression de 7 à 8 atmosphères. On ne peut employer des chaudières en fer, parce que ce métal est fortement attaqué par le savon gras acide, ce qui communique à la stéarine une couleur jaunâtre fort laide, tandis que la présence d'un peu de savon de cuivre bleu verdâtre augmente la blancheur, bien loin de la diminuer. Le savon gras acide est décomposé, par l'acide sulfurique, par le procédé ordinaire et se sépare, à l'état fondu, très-facilement du liquide qui contient la glycérine en solution.

Par l'addition d'une certaine quantité exactement déterminée d'acide sulfurique ou d'acide oléique, la solution est délivrée de l'excès de chaux, puis filtrée à travers du charbon animal pour la décolorer. On la concentre alors plus ou moins et on obtient la glycérine ordinaire du commerce qui, en général, marque 28 degrés à l'aréomètre Baumé. La glycérine peut être distillée vers 280 ou 290 degrés, au moyen d'un courant de vapeur d'eau; le liquide est ensuite évaporé dans le vide pour enlever l'eau, et on obtient ainsi une glycérine complétement blanche et chimiquement pure.

La cristallisation de la glycérine se fait sans doute en refroidissant fortement une glycérine très-concentrée ou peut-être même anhydre et décantant la partie restée liquide.

Le point de fusion de la glycérine est à 15° centigrades, de sorte que les cristaux ne se conservent que pendant l'hiver. Seule, la maison Sarg, à Liezing, près de Vienne, avait exposé de la glycérine cristallisée.

Dans le procédé de saponifications sulfuriques, on a aussi introduit plusieurs améliorations; on a diminué la quantité de l'acide sulfurique et surtout on a abrégé la durée de l'opération par la saponification dite *instantanée*, proposée d'abord par Knab, puis perfectionnée en Belgique par Roubaix-Jenar et Janssen, et enfin par M. de Milly.

Voici le mode d'opération :

La graisse (du suif, par exemple), chauffée à 120 degrés, est additionnée de 6 pour 100 d'acide sulfurique concentré, chauffé à la même température, et le mélange est rendu intime le plus vite possible par l'emploi d'agitateurs.

Après que l'action a duré trois ou quatre minutes, on laisse écouler la masse qui est fortement colorée dans un grand bassin rempli d'eau bouillante; un peu de glycérine s'y dissout, tandis que les acides gras, formant une couche noirâtre, montent à la surface. Après refroidissement, on presse d'abord à froid, puis à chaud; la matière colorante, qui, dans ce mode d'opérer, reste facilement soluble dans l'acide oléique, s'écoule avec celui-ci, et l'acide stéarique reste complétement blanc.

Il est alors refondu, pressé de nouveau, et constitue un acide fusible à 55 degrés seulement et aussi beau que celui obtenu par la saponification calcaire.

L'acide oléique seulement, c'est là l'avantage du procédé, a besoin d'être distillé si on veu

l'obtenir à l'état blanc. L'acide brut d'ailleurs peut servir à la fabrication de savons colorés. La glycérine non plus n'est pas perdue; après neutralisation du liquide acide par la chaux et filtration, on peut l'en retirer pour la plus grande partie par évaporation.

Dans la distillation des acides gras, on introduit des appareils perfectionnés qui ont surtout pour but de mieux régler la température de la vapeur d'eau surchauffée.

Pour couler les bougies, des appareils améliorés, épargnant du temps, de la main-d'œuvre et des déchets inutiles, se sont introduits dans presque tous les établissements plus considérables.

Venèque, à Lyon, avait exposé des bougies traversées par quatre rigoles cylindriques dans le sens de la longueur, pour recevoir la stéarine fondue et l'empêcher de s'écouler au dehors. Sans doute ces rigoles se boucheront bientôt par de la stéarine solidifiée, et il est douteux qu'elles puissent bien remplir leur destination. Pour atteindre le même but, le Rév. Clarke, en Angleterre, avait imaginé une espèce de manchette en verre, percée de trous, et devant descendre sur la bougie au fur et à mesure que celle-ci brûle. Cet appareil, appelé *lychnophylae*, était exposé par Field.

Intimement liée à la fabrication de la stéarine est celle des savons, parce que l'acide oléique, produit secondaire de la première, y est employé pour la plus grande partie. C'est pourquoi la plupart des grandes fabriques de stéarine avaient exposé de nombreux échantillons de savons, en général très-bien fabriqués.

Le premier rang parmi les savons est toujours occupé par les savons d'huile d'olive blancs ou marbrés (savons de Marseille); cependant Marseille a perdu maintenant le monopole de cette fabrication, et l'on fabrique aujourd'hui des savons fins d'huile d'olive dans presque tous les pays méridionaux, près de Paris, en Angleterre, en Allemagne, en Autriche, etc. D'ailleurs, aujourd'hui les savons à l'acide oléique qu'on fabrique, comme nous l'avons dit, dans presque tous les pays produisant de la stéarine, ne le cèdent presque en rien aux savons à l'huile d'olive. En Allemagne et en Autriche les savons *durs* au suif jouent le rôle principal; les savons mous (à l'huile de chanvre, de colza ou de baleine) sont surtout fabriqués en Russie; ceux à l'huile de coco, de palmier, ainsi que les savons de résine, se fabriquent en quantité en Angleterre.

Presque tous les pays avaient exposé des savons des genres les plus différents, partie à l'état naturel et pur, partie additionnés de sable, de pierre ponce, de miel, de résine, de glycérine, de verre soluble, d'acide phénique ou d'autres ingrédients, en grande partie colorés ou marbrés artificiellement, ainsi que des savons de toilette parfumés plus ou moins finement. Quant aux savons de glycérine, les sortes les plus fines seulement se fabriquent encore par addition de glycérine à une solution alcoolique de savon véritable d'olives et distillation de l'alcool; les sortes ordinaires sont fabriquées tout simplement en fondant ensemble du savon et de la glycérine.

L'emploi du verre soluble à la fabrication des savons tout à fait ordinaires pour la toilette ou l'usage domestique (en partie pour remplacer le savon de résines), inauguré en Angleterre, mérite d'être signalé. On ajoute rarement du verre soluble aux savons de suif ou d'huile d'olive, mais plutôt à ceux d'huile de palmier ou de coco, qui, par cette addition, deviennent plus alcalins et gagnent en solidité, en dureté.

Souvent on fabrique de tels savons par saponification à froid. On fond de l'huile de palme à 44 ou 45 degrés; on brasse avec une solution de soude caustique à 38° Baumé jusqu'à ce que le tout constitue une masse homogène; on y introduit enfin une solution de verre soluble à 36° Baumé et on mélange intimement. Si le savon doit être coloré, on y ajoute avant de le couler en formes quelques gouttes de glycérine, dans laquelle on a dissous des couleurs d'aniline. Le verre soluble doit être aussi riche en silice que possible.

De tels savons exercent une influence défavorable, non-seulement sur les étoffes de soie et de laine, mais même sur les qualités plus fines de coton ou de lin.

Van Baerle et Comp., à Worms, avaient exposé une composition au verre soluble qu'ils recommandent comme agent de lavage à la fois économique et excellent.

C'est une masse molle, blanche, ayant une faible odeur d'amandes amères provenant de nitrobenzine, dont la composition est la suivante :

Acides gras	12.00
Silice	18.07
Soude	7.15
Glycérine	2.84
Eau	59.97

C'est donc un savon oléique additionné d'un peu de glycérine et de beaucoup de verre soluble.

Mentionnons, pour finir, qu'on voyait à l'Exposition de Vienne beaucoup de pièces décoratives, des coupes, des vases, des bustes, des ornements, fabriqués en partie avec de la stéarine, en partie avec des savons opaques ou transparents.

Une industrie d'une importance assez grande est celle des huiles à graisser et des graisses servant à diminuer le frottement des différents organes des machines.

Autrefois, on les retirait presque uniquement des huiles et graisses végétales et animales; maintenant, celles-ci ne servent qu'à fabriquer les produits plus fins; les sortes ordinaires proviennent plutôt de la distillation sèche ou bien dérivent des huiles ou des graisses minérales, par exemple les huiles de résines, les graisses résineuses et calcaires (dites *graisses à voiture belges brevetées*), les huiles solaires riches en paraffine, les huiles dites *de Vulcain* ou *de Globe* (sortes de pétrole brut et très-lourd), des compositions d'huiles grasses et de carbonates alcalins ressemblant à des savons, ou des solutions de savons dans des huiles de goudron, enfin et surtout les huiles lourdes qui découlent lorsqu'on presse les gâteaux de paraffine, connues sous le nom d'*huiles à graisser les machines*. Des axes supportant une lourde charge demandent un agent de graissage un peu consistant; pour les parties ayant un mouvement très-rapide, il ne doit non plus être trop fluide, pour ne pas être projeté par la force centrifuge; pour les mécanismes fins, l'huile doit être claire, limpide et assez liquide; avec le temps, elle ne doit pas se résinifier et encore moins ne doit, sous l'influence de l'air, devenir acide et attaquer les métaux.

A ce dernier inconvénient les huiles minérales sont moins sujettes que les huiles végétales; l'huile d'olive et l'huile dite *de pied de bœuf* y résistent le mieux. Des huiles de ce genre préparées et purifiées avec le plus grand soin, surtout pour les usages de l'horlogerie, étaient principalement exposées par la Suisse et le Wurtemberg. Dans la filature de coton, l'huile d'olive, autrefois uniquement employée, est maintenant en général remplacée par de l'huile de colza bien purifiée.

Une méthode de raffinage employant de l'acide sulfurique est certainement condamnable, parce qu'on ne peut, dans ce cas, empêcher la formation d'acides gras libres qui, après, sont difficiles à éliminer : les procédés où l'on emploie des sels ou de l'oxyde de plomb sont bien plus rationnels. Les huiles de spermacéti et de lard (*lard oil*) exposées par l'Amérique du Nord et l'Angleterre sont aussi très-estimées pour le graissage. Une des expositions les plus belles et les plus complètes d'agents de graissage de tout genre était celle de G. Wagenmann, à Vienne.

Parmi les exposants des différents pays, nous mentionnerons les suivants :

Amérique du Nord. — Pour l'huile de graine de coton, les maisons, déjà nommées, Bienville Oil Works et Jg. Symenski, de New-Orléans; pour le *lardoil*, les bougies et les savons, Proctor et Gamble, Jeffrey et Comp., Colgate et Comp., à New-York, Pease, à Buffalo; pour les huiles à graisser, l'Eclypse Lubricating Oil Company, à New-York.

Vénézuéla. — Différentes sortes de cires et d'huiles, entre autres des huiles de carapa, de coroba, de ricin, de coco, de sésame, de secua, de mantegu, de tortuga, d'apeiba tibourbou, puis des savons et des bougies de Pellier et Comp., et des savons de Couda et Comp., à Caracas.

Brésil. — Fereira et Comp. : produits divers, entre autres huiles de batipula et de carapa; Paes, de Lima : bougies de cire de carnauba, tous les deux à Pernambuco. Six maisons de Bahia, une de Rio-Janeiro et une de Parana avaient exposé des savons; la dernière, Dias Brasil, aussi des chandelles de suif.

L'**Angleterre** était faiblement représentée, eu égard à sa grande production de stéarine et de savons.

Field, à Londres. — Cire, spermacéti, bougies de paraffine et de compositions différentes. Savons de toilette, ozokérite blanchie et bougies fabriquées au moyen de cette matière. Un rapport du professeur Letheby s'exprime à ce sujet de la manière suivante :

« Les bougies fabriquées au moyen de cette matière ont une couleur blanc perle ; elles sont plus denses et plus dures que les bougies de paraffine, de sorte que, même à la chaleur d'une chambre fortement chauffée, elles ne se ramollissent ni ne se courbent, comme cela a lieu pour les bougies de paraffine ordinaires. L'expérience a montré, en effet, que différentes sortes de bougies de paraffine qu'on trouve dans le commerce ne résistent point à une température de 32° C., et que la plupart se ramollissent et se courbent vers 37 degrés. L'ozokérite, au contraire, reste dure et solide même à 43 degrés, température bien supérieure à celle d'une chambre très-chaude ou des pays tropiques. Le point de fusion n'est qu'à 60 degrés, celui de la paraffine est entre 50 et 55 degrés, celui du spermacéti à 49 degrés, celui de la cire à 60 degrés, et celui de la stéarine à 55 degrés. »

Le tableau suivant indique le nombre de grammes de différentes matières nécessaires pour produire le même effet lumineux que 1,000 grammes des meilleures bougies de spermacéti :

Bougies d'ozokérite		754	grammes.
— de paraffine	de 798 à	891	—
— de spermacéti		1000	—
— de cire		1150	—
— de compositions différentes	de 992 à	1189	—
— d'acide stéarique		1200	—

Il semblerait donc que de toutes les sortes de bougies celles d'ozokérite possèdent le pouvoir éclairant le plus considérable.

Les propriétés les plus remarquables de cette substance sont les suivantes :

1° Elle a un point de fusion très-élevé, elle ne se courbe ni ne se ramollit dans une chambe chauffée ;

2° Elle possède un grand pouvoir éclairant ;

3° Elle ne coule point autant que les bougies transparentes ordinaires ;

4° Elle est complétement inodore, ressemble à s'y tromper à de la cire d'abeille de meilleure qualité et n'est point grasse au toucher.

Pols, de Londres. — Graines d'arachis, de colza, de coton, huiles de noix, de poisson et de pied de bœuf, à l'état brut et raffiné.

Price Candle Comp., à Londres. — Bougies de composition, mèches pour veilleuses, huiles, savons, paraffine, stéarine, ozokérite, huiles à graisser, glycérine, etc. Belle maison, une des premières qui commencèrent à purifier la glycérine par distillation ; travaille spécialement avec de l'huile de palmier et du goudron de Rangon en Birmah.

Young, Paraffine, Light and Mineral Oil Comp., à Glasgow. — Produits de la distillation du boghead, paraffine, huiles minérales, huiles à graisser, bougies, etc.

Une série d'exposants de savons de toilette, tels que Rimmel, Atteinsow, etc.

Empire allemand. — Les industries des huiles, de la stéarine, des bougies et des savons, étaient, en général, bien représentées, souvent même d'une façon très-remarquable.

Wolff, à Grossgerau (Hesse). — Huiles. Spécialité d'huile de noyaux de palmier. La valeur des noyaux mise en travail dans le courant de l'année 1871 se monte à 450,000 florins. 30 ouvriers.

Heinz et Asbeck, à Harbourg (Hanovre). — Huiles. Spécialité. Huiles de noyaux de palmier et de coco. Dans le courant de l'année 1871, 95,000 quintaux de noyaux de palmier, 8,000 de noyaux de coco, 9,000 de graines de colza, fournirent 111,000 quintaux d'huiles et de tourteaux. 99 ouvriers.

Hirschberg, à Itzehoe (Schleswig-Holstein). — Fabrication d'huiles et de savons. Spécialité. Huiles de noix et de noyaux de palmier, savon mou de couleur claire. Emploie 40,000 quintaux de graines, 3,000 de carbonate de potasse. Valeur de la production, 285,000 thalers. 28 à 38 ouvriers.

Furgensen, Krog et Comp., à Flensbourg (Schleswig-Holstein). — Fabrication d'huile de

palmier. Valeur des matières premières, 225,000 thalers. Production, 16,000 quintaux d'huile, 24,500 de tourteaux. 29 ouvriers.

Herz, à Berlin. — Huiles et tourteaux. Valeur des graines, 1,500,000 thalers. Valeur des huiles et des tourteaux, 610,000 thalers. 150 à 300 ouvriers. 2 machines à vapeur de 85 chevaux.

Amtsmuhle (Moulin de la commune), à Braunsberg (Prusse orientale). — Emploie pour 184,000 thalers de graines de lin et de colza. Produit pour 68,000 thalers d'huile de colza, pour 70,000 d'huile de lin, pour 66,000 de tourteaux. 47 à 59 ouvriers.

Oppenheimer, à Sprottau (Westphalie). — Emploie pour 243,000 thalers de graines. Fabrication et raffination des huiles. Huiles pour graisser les machines. Spécialité. Huile pour les filatures, pour remplacer l'huile d'olives.

Fabriques d'huiles réunies de Breslau, Hamen, à Flensbourg. — Huiles et tourteaux.

Sievers, à Kiel. — Fabrication d'huiles, de couleurs à l'huile et de vernis. Valeur des matières premières, 227,000 thalers. Production de 11,250 quintaux d'huile de colza, de 25,000 d'huile de lin, de 16,500 de tourteaux de colza, de 7,000 de tourteaux de lin, d'une valeur totale de 259,000 thalers.

Maier frères, à Gailsdorf, Sausser, à Sofflingen (tous deux dans le Wurtemberg), Cuntze, à Cologne. — Huiles pour graisser les mécanismes des montres.

Lairitz, à Remda (Saxe-Weimar), Mack, à Reichenhall (Bavière), Bains d'Ostenstein (Saxe). — Huiles et extraits d'aiguilles de pin.

Fabrique de savons et de produits chimiques de Pommerensdorf, à Berlin. — Production, 10,000 quintaux de savon mou, 2,000 de savon dur 1,200 de savons de toilette. 119 ouvriers.

Fabrique de stéarine badoise, à Mannheim. — Acides gras, acide oléique, stéarine, bougies, savons à l'acide oléique, glycérine.

Œslinger, à Mannheim. — Fabrication de savons, 50,000 quintaux par an, d'une valeur de 600,000 florins. 44 ouvriers.

Kuentzelmann, à Dresde. — Fabrication de savons et de bougies. Spécialité. Savon mou. Valeur de la production, 111,000 thalers. Cette maison avait exposé à côté de très-beaux savons d'oléine, de suif, d'huile de baleine, de miel et de résine, un gros bloc d'un savon intitulé *savon à humbug*, qui, à ce qu'elle disait, ne contenait, sur 1 kilo de graisse, pas moins de 12 kilos d'eau.

Gruner, à Esslingen. — Beaux savons pour l'industrie (filatures et impressions sur coton) et la médecine.

Grœger, à Mülhausen (Thuringe), avait exposé des produits assez semblables.

Boehm, à Offenbach. — Parfums et savons de toilette. Fait pour 331,000 florins d'affaires. 107 ouvriers.

Puis toute une série d'exposants de graisses pour voitures, d'huiles pour les machines, le cuir, etc.

Autriche et Hongrie. — Les industries des corps gras étaient représentées par l'Autriche d'une façon très-brillante. Non-seulement les produits montraient que les méthodes de fabrication atteignaient un degré de perfection très-considérable, ne le cédant en rien à celles des autres pays, mais presque toutes les expositions étaient arrangées avec beaucoup de goût, et le grand nombre des exposants faisait voir l'étendue et l'importance de cette industrie. Non-seulement la demande du marché indigène en savons et bougies est couverte par la production, mais une quantité assez considérable de bougies de stéarine est exportée tous les ans (13,823 quintaux).

Le nombre des exposants était si considérable que nous ne pouvons citer que les maisons les plus importantes.

Société Viennoise de l'industrie de l'huile. — Spécialités. Huiles de table et de lin, huile de colza très-claire, huile pour les machines, huile de pied de bœuf. Production de 150,000 quintaux d'huile de colza seulement.

Gartner fils, près de Vienne. — Huile de colza brute et raffinée, huile de maïs et de lin, huile à graisser les machines, spécialement les locomotives, exempte d'acide, vernis à l'huile. En même temps, fabrication d'amidon et de surrogats de gomme.

Sarg fils et Comp., à Liesing, près de Vienne. — Etablissement de premier rang. Exposition magnifique. Buste colossal d'A. de Milly, en stéarine. Bougies et savons de toutes sortes. Glycérine chimiquement pure et cristallisée. Tous les produits de qualité excellente.

Fabrique Viennoise des bougies d'Apollon et communauté des savonniers. — Un des établissements les plus grands et les mieux installés de l'Europe. Avait exposé une pyramide de bougies colossale. Met en travail environ 4 millions de kilos de suif, dont une partie provient de l'Amérique du Sud et de l'Océanie. Avec l'acide oléique obtenu comme produit secondaire, 1 million de kilos de savons sont fabriqués, le reste est vendu. Les bougies d'Apollon se sont acquis, par leur qualité excellente, une réputation européenne. 332 ouvriers. 9 chaudières à vapeur, 9 appareils pour bouillir à la vapeur, 20 presses hydrauliques, un appareil Robert pour concentrer la glycérine dans le vide, 4 chaudières à savon de 5,600 kilos chacune, etc. La saponification avec 3 pour 100 de chaux seulement et sous haute pression ne se fait point à feu direct, mais à la vapeur surchauffée.

Fischer, à Vienne et Simmering. — Fabrique de bougies, de savons et de salpêtre. Savons pour l'usage domestique, l'industrie et la toilette.

J. Hoffmann, à Algersdorf, près de Graz. — Fabrique de stéarine, de bougies, de savons et de glycérine. Avait exposé un temple construit avec des bougies et des blocs de stéarine parfaitement blanche, dure et de qualité excellente, portant au sommet une statue de la Styria, exécutée avec une perfection vraiment artistique.

Hartl et Fils, à Vienne. — Fabrique de bougies de suif et de stéarine. Savons pour le blanchissage, l'industrie, la toilette, en partie à l'huile de coco. Matière première, 12,000 quintaux de suif. Production, 1,800 quintaux de chandelles de suif, 10,000 de savons pour le blanchissage et l'industrie, 100,000 douzaines de savons de toilette.

Semmler et Freuzl, à Brünn. — Production, 10,000 quintaux de bougies de stéarine, 6,000 d'acide oléique, 1,000 de glycérine, 1,000 de savons divers.

Niblein et Fils, à Vienne. — Bougies de stéarine et savons. Savons mous.

Schellinger frères, à Vienne. — Fabrication de bougies et de savons. Spécialité. Savon dur à l'huile de palmier, savons mous et aux résines.

Perl, à Vienne. — Fabrication de chandelles de suif, de savons et d'objets de parfumerie. Avait exposé une statue de la Vindabona (ville de Vienne), debout sur un piédestal, dont les quatre coins portaient quatre enfants représentant les Saisons, le tout taillé en savon ; en outre, beaucoup d'objets de décoration en savon, des fleurs, des fruits, etc. 54 à 60 ouvriers.

Himmelbauer, à Stockerau, près de Vienne, et à Mæhr-Ostrau. — L'établissement de Stockerau produit, par an, 10,000 quintaux de bougies de stéarine, 10,000 de bougies d'Hélios (mélange de stéarine et de paraffine), 20,000 de savons pour le blanchissage, 100,000 douzaines de savons pour la toilette. L'établissement de Mæhr-Ostrau produit 6,000-8,000 quintaux de paraffine, 9,000-10,000 de pétrole et d'huiles minérales lourdes. L'ozokérite nécessaire pour cela se tire de Boryslaw, en Galicie. 240 ouvriers.

Chiozza et Figlio, à Trieste. — Savons ordinaires et parfumés, en blocs et en morceaux.

Altman fils, Döblinger, à Vienne, Fischa Peregrin, à Bistritz (Moravie). — Cire brute et blanchie, bougies de cire.

Masotti, à Roveredo. — Production annuelle de 1,500 quintaux de bougies et d'autres objets en cire.

Fabrique de bougies Flora, à Pesth. — Belle exposition de stéarine et de savons.

Fabrique de bougies de stéarine, Hermannstadt, en Siebenbürgen. — Suif, acides gras, bougies, savons, glycérine. Cet établissement, déjà mentionné au groupe I, fabrique lui-même l'acide sulfurique pour son usage et, en outre, du carbonate de soude et du chlorure de chaux. Les produits de son exposition étaient, en général, de qualité satisfaisante.

Des fabricants de Kronstadt, Szegedin, Semlin, Warasdin, Fuime, Pesth, Œdenburg, avaient encore exposé des savons presque tous de qualité fort ordinaire pour l'usage domestique.

Mergenthaler, à Essegg, et Ujilaky, à Kopreinitz. — Cire.

Rechner et Felter, à Temeswar. — Graisse de porc.

Lobmayer, à Buda-Pesth. — Huile de tournesol.

(La suite prochainement.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 4 janvier 1875. — L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un vice-président, qui doit être pris, cette année, dans l'une des sections de sciences mathématiques.

Après deux tours de scrutin, M. l'amiral Paris, qui avait balancé M. Fizeau, obtient, au troisième tour, sur 51 votants :

M. l'amiral Paris........................ 26 suffrages.
M. Fizeau............................. 24 —

Il y a eu un billet blanc.

Conformément au règlement, M. Fremy, prenant la parole à la place de M. Bertrand, élu secrétaire perpétuel, donne le détail des publications de l'Académie : — trois volumes des *Mémoires de l'Académie* sont commencés à la fois, les volumes XXXIX, XL et XLI ; — M. Chevreul en tient un, M. Becquerel un autre, et Vénus travaille au troisième, entre ces deux jeunes gens, ce qui, sans doute, est cause que la besogne n'avance pas.

Les volumes des *Mémoires des savants étrangers*, bien plus intéressants que ceux des membres résidents, sont également en publication, mais des cinq commencés à la fois, les tomes XXI, XXII, XXIII, XXIV et XXV, un seul, le XXI[e], va être terminé sous peu. Quand il aura paru, comme nous collectionnons tous les Mémoires de l'Académie et ses *Comptes-rendus*, nous donnerons la liste des Mémoires qu'il contient.

M. Fremy, après cette première énumération, rappelle les changements arrivés parmi les membres associés et correspondants de l'Académie, depuis le 1[er] janvier 1874 jusqu'au 31 décembre de la même année.

Membres décédés.

Secrétaire perpétuel : M. Élie de Beaumont, le 21 septembre.
Académicien libre : M. Roulin, le 5 juin.

Correspondants décédés.

Section de mécanique : M. Fairbairn, à Manchester, le 18 août.
Section d'astronomie : M. Hansen, à Gotha, le 28 mars.
Section de physique : M. Angstrœm, à Upsal, le 21 juin.

Membres élus.

Section de botanique : M. Chatin, le 29 juin, en remplacement de M. Gay, décédé.

Section d'anatomie et zoologie : M. Gervais, le 26 janvier, en remplacement de M. Coste, décédé.

Section de médecine et chirurgie : M. Gosselin, le 16 mars, en remplacement de M. Nélaton, décédé.

Académiciens libres : M. Breguet, le 30 mars, en remplacement de M. Passy, décédé ; M. Du Moncel, le 21 décembre, en remplacement de M. Roulin, décédé.

Associés étrangers : M. Tchébichef, le 18 mai, en remplacement de M. de La Rive, décédé ; M. de Candolle, le 15 juin, en remplacement de M. Agassiz, décédé.

Correspondants élus.

Section d'astronomie : M. Huggins, à Londres, le 19 janvier, en remplacement de M. Petit, décédé ; M. Newcomb, à Washington, le 19 janvier, en remplacement de M. Valz, décédé ; M. Tisserand, à Toulouse, le 2 février, en remplacement de M. Airy, décédé.

Section de minéralogie : M. de Kokscharow, à Saint-Pétersbourg, le 25 mai, en remplacement de M. Sedgwick, décédé ; M. Studer, à Berne, le 8 juin, en remplacement de M. Rose, décédé.

Section de médecine et de chirurgie : M. Ollier, à Lyon, le 18 mai, en remplacement de M. Guyon, décédé ; M. Tholozan, à Téhéran, le 8 juin, en remplacement de M. Sedillot, élu membre titulaire.

AVIS AUX AMATEURS.

Il reste à combler, pour que l'Académie soit au grand complet, savoir :

Dans la section de géométrie, un membre titulaire, et parmi les correspondants :
Dans la section de géométrie, une place.
Dans la section de mécanique, deux places.
Dans la section d'astronomie, une place.
Dans la section de géographie et de navigation, trois places.
Dans la section de physique, une place.
Dans la section de minéralogie, une place.
Dans la section d'anatomie et zoologie, une place.

— L'Académie reprend maintenant le cours de ses travaux. M. le Ministre de l'instruction publique, des cultes et des beaux-arts, autrement dit le célèbre M. Cumon, envoie ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. Du Moncel à la place d'académicien libre, en remplacement de feu M. Roulin.

Il est donné lecture de ce décret, et, sur l'invitation du Président, M. Du Moncel prend place parmi ses confrères. — Mouvement de satisfaction dans toute la salle.

— Note sur le magnétisme, à propos d'une communication récente de M. Lallemand ; par TH. DU MONCEL.

— Mémoire sur la résistance des protozoaires aux divers agents de pansement généralement employés en chirurgie ; par M. DEMARQUAY. — Dans une première série d'expériences, l'auteur du Mémoire, qui, dans une précédente communication, avait déjà démontré expérimentalement qu'aucun mode de pansement généralement employé n'empêche le développement des protozoaires, et que néanmoins les plaies guérissent, a recueilli dans des vases un certain nombre de liquides albumineux qui provenaient de l'homme malade, et, après avoir attendu le développement des protozoaires, il a introduit dans ces vases les substances dont il désirait connaître l'action antiseptique : l'acide phénique dilué, l'alcool, la teinture d'eucalyptus, les baumes du Pérou et du Commandeur, les teintures de myrrhe et de benjoin, l'esprit de camphre, l'essence de térébenthine, le tannin et ses succédanés. Aucune de ces substances n'a produit la moindre action sur le mouvement des protozoaires.

Dans une autre série d'expériences, M. Demarquay a introduit ces mêmes substances dans les liquides albumineux avant le développement des protozoaires, et il a constaté que leur présence n'empêchait pas la genèse ultérieure de ces derniers. Ce n'est donc point, dit M. Demarquay, dans les divers modes de pansement que l'on trouvera le moyen le plus efficace pour s'opposer à l'action de ces éléments de destruction, mais dans les forces vitales du blessé.

— Sur la décomposition et la conservation des bois. — M. MAXIME PAULET, auteur d'un excellent livre sur la conservation des bois et des substances alimentaires (1), signale dans cette Note les actions destructives qui s'exercent sur les bois injectés de sulfate de cuivre et enterrés dans le ballast des chemins de fer.

On admet généralement que l'action conservatrice du sel métallique est due à sa combinaison avec le tissu ligneux et surtout avec la matière azotée, devenue par là *insoluble*, et *toxique* pour les êtres organisés. Cette explication est insuffisante.

J'ai commencé par étudier l'action qu'exercent les sels métalliques, et spécialement le sel cuprique, sur la matière azotée du bois. Les expériences que j'ai faites depuis longtemps m'ont démontré : 1° que le précipité albumino-cuprique n'est pas absolument insoluble dans l'eau ; 2° qu'il est surtout soluble dans une eau chargée d'acide carbonique.

La matière azotée contenue dans le bois ordinaire est, en partie, soluble ; en partie, insoluble. La partie albumineuse soluble est fixée par le sel métallique, qui s'unit aussi à la matière azotée insoluble. L'eau, surtout lorsqu'elle est chargée d'acide carbonique, dissout et emporte l'agent métallique.

Tels sont les résultats et la conclusion de mes premières expériences ; mais des observations récentes m'ont démontré que les réactions ne sont pas toujours aussi simples. Voici ce qu'on remarque le plus souvent : une traverse de bois de hêtre, par exemple, pénétrée de sulfate de cuivre, après avoir été enterrée dans le ballast d'un chemin de fer pendant huit ou

2) 1 vol. gr. in-8° raisin. — Prix : 9 francs. — Chez M. Baudry, libraire, rue des Saints-Pères, n° 15.

dix ans, est retirée de ce milieu et mise au rebut, parce qu'elle est pourrie sur plusieurs points. Les parties altérées sont très-brunes dans le voisinage du rail ; le bois n'est pas vermoulu, mais il est altéré chimiquement.

La densité de ce bois est singulièrement diminuée : en choisissant, dans la même traverse de hêtre, un fragment de bois non altéré, on trouve que sa densité apparente ou sa compacité est demeurée égale à $0^{gr}.755$, tandis que la densité de la partie altérée n'est plus que de $0^{gr}.380$. Ce bois altéré contient de la matière azotée ; il se dissout tout entier dans la potasse caustique, comme pourrait le faire l'acide ulmique même. Traité par l'eau aiguisée d'acide azotique, il cède à la liqueur de la chaux qu'il contient, ainsi qu'une grande quantité de fer empruntée aux rails sur lesquels il reposait.

En même temps que l'acide azotique emporte le fer contenu dans ce bois altéré, on aperçoit un dégagement prolongé d'acide carbonique : on croirait agir sur un carbonate impur.

Ces remarques s'appliquent aux parties altérées, voisines du rail ou des chevillettes. Les portions de traverses éloignées du rail n'offrent pas cette constitution très-ferrugineuse, pourvu que le ballast lui-même ne soit pas surchargé de l'oxyde métallique; mais le carbonate de chaux est toujours très-abondant dans les parties altérées. Le cuivre abandonne graduellement sa combinaison et finit par la quitter entièrement, cédant la place au carbonate calcaire.

Que s'est-il produit? Le carbonate de chaux, contenu dans le ballast et devenu soluble dans un excès d'acide carbonique, pénètre graduellement dans le bois et se substitue au cuivre. Il suffit, pour mesurer l'intensité de l'altération subie par le bois, de déterminer la quantité d'acide carbonique ou de carbonates qu'il contient. La ténacité des fibres du bois est en raison inverse de la proportion d'acide carbonique qu'elles renferment. Le cuivre recule, si je puis dire, à mesure que le carbonate de chaux avance. Cela confirme simplement et explique ce fait, constaté déjà par l'observation, que les traverses sont rapidement détruites dans les terrains calcaires.

— Sur la germination de l'orge Chevallier; par M. A. Leclerc. — L'objet de ce mémoire a pour but d'établir que, lorsqu'on fait germer des graines dans un espace limité, il n'y a pas, comme l'avaient annoncé MM. Deherain et Landrin, d'occlusion du gaz azote au début de la germination, et que l'augmentation finale du gaz azote dans les expériences de longue durée est due à une décomposition partielle des graines. Je considère l'azote seul, parce que, d'après les expériences de M. Fleury et celles de M. A. Muntz, une partie de l'oxygène, qui n'est point transformée en acide carbonique, est employée à brûler l'hydrogène qui se trouve en excès dans les corps gras. — Suivent les expériences de l'auteur qui ont été faites au laboratoire de la station agronomique de l'Est.

— M. L. Roesler écrit en date de Klosterneuburg le 12 décembre 1874 : « Nous sommes peut-être à la veille de nouveaux désastres causés par le Phylloxera; c'est là du moins ce qui est à craindre, d'après les renseignements qui me sont parvenus et dont je crois devoir vous faire part. "

On m'écrit qu'à Annaberg, près Bonn, dans la province rhénane de la Prusse, on a trouvé cet insecte dans un vignoble, sur des *vignes américaines*. »

— D'autres communications sont adressées comme d'habitude sur le Phylloxera. Le *Compte-rendu* ne fait que signaler les noms des auteurs.

— M. E. Mathieu prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place devenue vacante, dans la section de géométrie, par la nomination de M. Bertrand aux fonctions de Secrétaire perpétuel.

— M. J. Silbermann prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la chaire d'Histoire naturelle des corps inorganiques, laissée vacante au Collége de France par la mort de M. Élie de Beaumont.

— MM. Marey, Sirodot, Mourcou, Coggia, P. Harting, F. Lucas, A. Sanson, Lecoq de Boisbaudran, Mascart, J. Lefort, C. Friedel, Felizet adressent leurs remerciements à l'Académie, pour les distinctions dont leurs travaux ont été l'objet dans la dernière séance publique annuelle.

M. le Ministre de la marine et des colonies adresse aussi une lettre de remerciements au sujet du prix de statistique qui a été accordé à la *Revue maritime et coloniale.* On sait que cette revue est un Recueil où les officiers de tous les corps de la marine accumulent les travaux les plus intéressants. C'est sans contredit de toutes les publications officielles la seule qui ait une utilité incontestable et l'Académie a été bien inspirée en la signalant par un prix qu'elle méritait depuis longtemps.

— De nouvelles lettres arrivent de savants partis pour observer le passage de Vénus.

— Sur le calcul des coordonnées géodésiques. Note de M. Ch. Trepied, présentée par M. Yvon Villarceau.

— Sur l'expression du travail relatif à une transformation élémentaire. Note de M. J. Moutier, présentée par M. H. Sainte-Claire-Deville.

— Analogies que présentent le dégagement des gaz de leurs solutions sursaturées et la décomposition de certains corps explosifs ; par M. D. Gernez. — Comme toujours, expériences ingénieuses et très-curieuses.

— Sur la structure atomique des molécules de la benzine et du térébène. Note de M. G. Hinrichs, présentée par M. Berthelot.

— Sur les éthers titaniques. Note de M. E. Demarcay, présentée par M. Cahours.

— Sur les uréides pyruviques. Uréides condensées. Note de M. E. Grimaux, présentée par M. Cahours.

— Sur les étoiles filantes du 13 novembre et du 10 décembre 1874 ; par M. Gruey.

— Corpuscules aériens et matières salines contenus dans la neige ; par M. G. Tissandier. — La neige renferme une proportion considérable de sédiment atmosphérique, des sels divers, des matières organiques abondantes, qui doivent jouer un rôle important dans l'action qu'elle exerce sur la végétation terrestre.

— Recherches sur le suc gastrique; par M. Rabuteau. — Ces recherches ont pour but de déterminer la nature de l'acide qui communique au suc gastrique son acidité. Elles se composent de deux séries d'expériences dont les unes démontrent que l'acide chlorhydrique existe dans le suc gastrique normal, les autres que l'acide lactique n'y existe pas.

La conclusion des expériences de M. Rabuteau, très-bien faites et qui ne laissent aucune prise à la controverse et à la critique, c'est que, conformément aux recherches de Braconnot, de Prout, de Lassaigne, de Schmidt, le suc gastrique normal doit son acidité à l'acide chlorhydrique, non à l'acide lactique. Voici les expériences que décrit M. Rabuteau.

Je prends deux chiens à jeun depuis vingt-quatre heures, je leur fais avaler quelques tendons, puis je les sacrifie, au bout de trois quarts d'heure, par la section du bulbe. J'enlève aussitôt l'estomac chez ces animaux, après avoir appliqué préalablement une ligature au cardia et au pylore, et j'en retire le suc gastrique.

Ce liquide est filtré immédiatement et additionné de quinine pure, récemment précipitée du bisulfate de quinine, bien lavée et desséchée. Ce qui étonne d'abord, c'est de voir la quinine se dissoudre avec facilité et en quantité relativement considérable, dans les 15 à 30 grammes de suc gastrique qu'on obtient de la manière indiquée. Il s'est donc formé un sel de quinine qu'il s'agit d'isoler et de caractériser.

Pour cela, je filtre le suc gastrique saturé de quinine, et j'évapore à siccité au bain-marie, puis dans le vide de la machine pneumatique ou d'une trompe à eau. Le résidu, parfaitement sec, est traité de manière à enlever le sel de quinine qui s'est formé, non les chlorures de sodium, de calcium, de magnésium, qui existent normalement dans le suc gastrique. L'un des procédés que je suis ordinairement, consiste à traiter le résidu par l'alcool amylique, puis à évaporer la liqueur alcoolique et à traiter ensuite le nouveau résidu soit par le chloroforme pur, soit par la benzine, ces deux liquides ayant la propriété de dissoudre le chlohydrate, le lactate et un grand nombre d'autres sels de quinine, mais non les chlorures que l'alcool amylique a pu enlever partiellement (chlorure de magnésium, par exemple). Au lieu de traiter par l'alcool amylique, on peut employer l'alcool éthylique absolu. J'obtiens finalement un sel formé uniquement de chlorhydrate de quinine, facile à reconnaître à sa forme cristalline vue au microscope et à ses réactions chimiques.

En dosant le chlore, au moyen d'une liqueur d'argent titrée, j'ai trouvé, comme moyenne

de trois expériences, qu'il correspondait à 2.5 d'acide chlorhydrique pour 1,000 parties de suc gastrique. Ce nombre 2.5 se rapproche assez du nombre 3 pour 1,000, cité par Schmidt, comme résultant de neuf expériences qu'il avait faites par une autre méthode.

On pouvait objecter que l'acide chlorhydrique obtenu provient d'une réaction exercée sur le chlorure de sodium par une certaine quantité d'acide lactique, dont on a admis l'existence dans le suc gastrique *normal* non altéré. S'il en était ainsi, j'aurais pu retirer du lactate de soude, qui est également très-soluble dans l'alcool absolu et dans l'alcool amylique. Or, jamais je n'ai trouvé dans les résidus ni lactate de soude, ni lactate de quinine mélangé avec le chlorhydrate de quinine.

Pour mieux répondre à l'objection, j'ai cru devoir faire des expériences directes permettant d'isoler avec certitude, selon moi, des traces d'acide lactique d'un liquide organique.

J'ai saturé avec la soude du suc gastrique obtenu comme précédemment, puis j'ai filtré et évaporé ce liquide à siccité. Le résidu a été traité par l'alcool absolu, puis la liqueur alcoolique a été évaporée elle-même, et le résidu, très-faible, a été dissous dans un peu d'eau et additionné d'acide sulfurique étendu. J'ai agité ensuite, à trois ou quatre reprises différentes, avec l'éther. Les liqueurs éthérées, séparées du liquide sous-jacent, n'ont laissé, après évaporation, aucune trace d'un liquide sirupeux, tel que l'acide lactique, qui aurait été enlevé par l'éther dans lequel il est très-soluble. Néanmoins, j'ai mis au fond des capsules un peu de lait de chaux, j'ai filtré au bout de vingt-quatre heures, fait passer un courant d'acide carbonique dans la liqueur pour enlever l'excès de chaux, filtré de nouveau et évaporé à siccité. Or, je n'ai jamais trouvé, en m'aidant du microscope, aucun indice d'une cristallisation de lactate de chaux. Il en a été de même lorsque j'avais employé l'acide phosphorique au lieu de l'acide sulfurique. Cependant, la méthode que j'avais suivie était bonne, puisqu'en ajoutant seulement 5 centigrammes d'acide lactique à 40 grammes de suc gastrique, j'ai pu obtenir une cristallisation très-nette de lactate de chaux.

— Sur la nature des affections syphilitiques, et sur le traitement mercuriel ; par M. Herman, médecin de l'hôpital Wieden, à Vienne. — Cette note est un réquisitoire fulminant contre l'emploi des mercuriaux et des iodures dans le traitement de la syphilis. — Les beaux jours du rob Laffecteur vont donc revenir. — Aux syphilographes de répondre.

Séance du 11 janvier. — Races humaines, fossiles, mésaticéphales et brachycéphales, par M. Quatrefages. — L'auteur présente en son nom et en celui de M. Hamy la troisième livraison de leur ouvrage édité par la maison J.-B. Baillière et fils.

— L'Académie procède à la nomination d'un correspondant pour la section de mécanique, en remplacement de feu M. Burdin.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 47 ;

M. Broch obtient	24	suffrages.
M. Stokes	21	—
M. Colladon	1	—

Il y a un bulletin blanc. — M. Broch, ayant obtenu juste la majorité des suffrages, est élu.

— Rapport sur un travail de M. Alph. Guérin, intitulé : *Du rôle pathogénique des ferments dans les maladies chirurgicales; nouvelle méthode de traitement des amputés;* par M. Gosselin, rapporteur, au nom d'un Commission composée, avec lui, de MM. Cl. Bernard, Pasteur, Sédillot, Larrey.

Nous allons emprunter, au sujet de ce rapport, le compte-rendu que donne M. Edmond Fournier dans la *Gazette des Hôpitaux.* On verra que le mémoire de M. Alph. Guérin avait été surfait, et que c'est bien à tort que M. Paul Bert, trop pressé dans ses jugements, a cru pouvoir écrire dans son rapport à l'Assemblée nationale (*Journal officiel* du 13 juillet 1874) : « Ce sont elles enfin (les théories de M. Pasteur) qui guidaient récemment M. Alphonse Guérin et lui faisaient inventer ce pansement ouaté, auquel tant d'amputés de nos hôpitaux ont dû déjà ou devront la vie. » Mais revenons au *compte-rendu* que nous empruntons à un journal spécial et compétent.

M. Gosselin lit un rapport sur le travail de M. Guérin, intitulé : *Du rôle pathogénique des ferments dans les maladies chirurgicales; nouvelle méthode de traitement des amputés.* Comme académicien et comme rapporteur, M. Gosselin ne pouvait pas être plus heureux dans ses dé-

buts. Science, méthode, clarté, mesure, tact, rien ne manque dans son rapport. Après avoir souligné que le travail de M. Guérin n'a pas l'extension que son titre pourrait faire supposer, puisque l'auteur ne s'est occupé que des amputations et du pansement ouaté qu'il applique aux opérés, M. Gosselin examine deux points :

1° Si le pansement ouaté est bon;

2° S'il doit son efficacité à ce qu'il empêcherait les germes d'arriver jusqu'à la plaie.

Sur le premier point, l'éminent rapporteur est tout à fait favorable à M. Guérin, et il s'appuie sur sa propre expérience, ainsi que sur celle de MM. Tillaux et Labbé, pour signaler, comme résultats du pansement ouaté :

1° L'absence ou l'existence à un faible degré de la fièvre traumatique;

2° La continuation du sommeil et de l'appétit;

3° L'absence ou l'intensité très-modérée de la douleur;

4° La présence d'une plaie vermeille recouverte d'un pus de bonne nature au moment où l'on enlève l'appareil (le vingtième ou le vingt-deuxième jour);

5° La soustraction à peu près constante de l'opéré aux dangers de l'infection purulente.

Sur le second point, qui a trait à la théorie de l'auteur, M. Gosselin a été moins favorable, et nous devons reconnaître que toutes les bonnes raisons sont de son côté. Après avoir mis hors de cause les théories de M. Pasteur, en disant fort judicieusement qu'on ne saurait assimiler les expériences qui se font avec des tubes à parois rigides et incompressibles et les pansements qui se font sur des parties rétractiles et capables de laisser ainsi pénétrer les ferments, M. Gosselin déclare que, si M. Guérin n'a jamais trouvé des vibrions et des bactéries à la surface des plaies qui avaient été recouvertes du pansement ouaté, c'est que, probablement, il n'a pas employé dans son examen des instruments suffisamment grossissants. Quant à lui, il a trouvé ces proto-organismes dans la plupart des plaies qu'il avait pansées de la même manière, et sans que leur présence fût en rien nuisible à l'état de la plaie et à la santé de l'opéré. Partant de ce fait, M. Gosselin attribue les avantages du pansement ouaté non à la propriété qu'on lui attribue d'empêcher les ferments d'arriver jusqu'à la plaie, mais à la chaleur uniforme, à l'immobilité, modératrices de l'inflammation; en second lieu, à la compression qui modère l'afflux sanguin et favorise la résoption des premiers matériaux exsudés, et enfin à la rareté du pansement. M. Gosselin rappelle que cette dernière condition a été proposée depuis longtemps par César Magatus, mais il ajoute que M. Guérin a eu le mérite de la formuler dans des termes qui la rendent essentiellement pratique.

« En résumé, dit M. Gosselin, tout en rejetant, pour un certain nombre de cas, la théorie donnée d'une façon trop exclusive par M. A. Guérin, tout en ajoutant une explication à celle qu'il a donnée, votre Commission pense que le bandage ouaté a réalisé un progrès utile dans la thérapeutique des plaies, et elle conclut en vous disant que ce progrès mérite d'être signalé à toute l'attention des chirurgiens. »

M. Ollier, membre correspondant, a présenté quelques remarques qui viennent à l'appui des termes du rapport de M. Gosselin.

M. Bouillaud, lui, se place sur un tout autre terrain. L'illustre académicien regrette que le rapporteur n'ait pas été suffisamment explicite sur ce fait, à savoir que le pansement ouaté n'est pas, comme le prétendait M. Guérin, un moyen de prévenir la putridité. Réduit, dit-il, aux proportions d'un simple mode nouveau de pansement des plaies, le travail de M. Guérin ne présente, sous ce rapport, aucun caractère de grande importance.

M. Bouillaud regrette encore que le rapport ait complétement passé sous silence la question de savoir si le ferment *pyohémique*, le ferment *traumatique* constituent des ferments spéciaux, ou s'ils ne sont, au contraire, que des variétés du ferment *putride*. C'eût été, en effet, fort intéressant; mais, pour le moment, ces regrets exprimés publiquement sous forme de questions peuvent paraître quelque peu indiscrets.

M. Pasteur approuve aussi complétement que possible les conclusions si autorisées du savant rapporteur de la Commission, mais il saisit cette occasion pour communiquer à l'Académie quelques faits au sujet des ferments. Il s'agit d'abord du ferment que M. Musculus avait retiré de l'urine ammoniacale, sorte de poussière impalpable, et qui, dix mois après, avait conservé la faculté de provoquer la fermentation ammoniacale de l'urine. Ce fait explique, d'après

l'honorable académicien, le développement possible des urines ammoniacales par la pénétration du ferment dans la vessie. D'ailleurs, M. Pasteur se montre éminemment physiologiste en ajoutant que, dans l'état de santé, notre corps oppose naturellement une résistance au développement et à la vie des infiniment petits : la vie arrête la vie qui lui est étrangère. A ce propos, M. Pasteur rappelle qu'un moyen d'éprouver la qualité d'une semence consiste à mettre les graines entre deux morceaux de flanelle humide : au bout de quelques jours, le nombre des mauvaises graines s'accuse parce qu'elles se recouvrent de moisissures, tandis que les graines saines se gonflent et se préparent à entrer en germination.

Cette différence tient évidemment à ce que, sur les graines incapables d'entrer en germination, rien ne gêne la vie des spores qui les recouvrent, tandis que sur les graines que l'air et l'humidité peuvent pénétrer, il y a lutte pour la vie entre la semence et la spore qui la recouvre.

Après avoir cité d'autres faits qui démontrent la nécessité, dans toute fermentation, de la présence de l'air et d'un germe, M. Pasteur revient au rapport de M. Gosselin, et il exprime le désir que l'on fasse des expériences concluantes, et dont il détermine les conditions pour décider si, oui ou non, l'ouate empêche l'arrivée des germes fermentescibles à la surface des plaies.

Après M. Pasteur, on ne sera pas étonné de voir arriver M. Trécul. M. Trécul trouve que M. Pasteur n'a envisagé qu'un seul côté de la question en ne parlant que des *germes*. Il conviendrait, dit-il, de se demander si les bactéries et les vibrions développés ne proviennent pas de la modification des matières albuminoïdes ou organisées, sous l'influence de l'air tamisé par le coton; car il est évident, aujourd'hui, pour le chirurgien que les plaies guérissent en présence des petits êtres dont il est question. L'honorable académicien ajoute qu'il a annoncé que des *amylobacters* peuvent se développer dans les tissus végétaux, et que des résultats analogues ont été obtenus par divers observateurs dans l'intérieur des tissus animaux. Ceci, comme on le voit, nous ramène tout droit à la lutte pour ou contre les générations spontanées. Mais M. Trécul n'insiste pas, et la discussion sur le rapport de M. Gosselin est ainsi terminée.

De cette discussion, nous relèverons deux faits essentiels :

1° Un nouveau mode de pansement de plaies jugé favorablement par les chirurgiens les plus éminents;

2° L'innocuité des proto-organismes à la surface des plaies.

Cette dernière proposition, que les expériences de M. Demarquay ont parfaitement mise en lumière, a pour nous une importance de premier ordre. Peu nous importe, en effet, que ces organismes se développent dans les liquides exsudés sous l'influence de germes, ou sous l'influence d'une évolution spontanée de la matière. L'essentiel pour nous médecins est de savoir que ces *éléments mouvants* ne sont pas des produits de la vie, et qu'ils ne font que se développer dans des produits provenant des tissus. Leur présence n'exerçant aucune influence sur l'état des plaies, c'est partout ailleurs que dans ces infiniment petits qu'il faut rechercher la cause de la putridité; c'est dans les conditions générales du corps malade qu'il faut les chercher, et si nos topiques et nos modes de pansement modifient avantageusement les surfaces traumatiques, c'est par leur action directe sur la matière vivante et non par leur action spécifique sur les produits de la vie. Cette manière de voir et d'apprécier les faits de l'expérience est tout à fait personnelle et ne nous empêche pas de faire connaître celle qui est diamétralement opposée et que professe M. Bouloumié dans une note que M. Pasteur a présentée dans la même séance.

M. Bouloumié a étudié très-attentivement la forme et le développement des divers micro-organismes qui peuvent se développer à la surface des plaies : granulations, chapelets, bâtonnets, etc., etc., et il conclut en ces termes :

1° Des micro-organismes peuvent exister dans les suppurations sans empêcher les cicatrisations et altérer la santé du blessé ;

2° Les micro-organismes envahissent les parties voisines de la plaie et donnent lieu à des abcès de voisinage ;

3° Les micro-organismes envahissent, par le système lymphatique ou le système veineux,

un organisme sain, sans provoquer autre chose qu'une réaction et des déjections éliminatrices;

4° Les micro-organismes envahissent un organisme déjà profondément affecté et y développent la septicémie par leur action toxique d'abord, puis par l'action virulente des éléments désorganisés par eux.

Parmi les agents destinés aux pansements, il faut choisir ceux qui ont une action favorable sur la cicatrisation et qui, en même temps, sont opposés à la vie et à la prolifération des micro-organismes. A ce point de vue, l'alcool et la glycérine doivent avoir la préférence. Ils enrayent la vie des vibrioniens très-avides d'eau en les privant de leur eau de constitution.

C'est par un bon pansement qu'on peut empêcher souvent la première étape de l'infection, et c'est par une hygiène bien entendue qu'on peut diminuer les chances de généralisation des ferments morbigènes, s'ils ont franchi les limites de la plaie.

— Rapport sur un Mémoire de M. Halphen, concernant les points singuliers des courbes algébriques planes; par M. Delagournerie.

— Mémoire sur l'existence de l'intégrale dans les équations aux dérivées partielles, contenant un nombre quelconque de fonctions et de variables indépendantes; par M. G. Darboux.

— Action de l'oxygène électrolytique sur l'alcool vinique; par M. A. Renard.

Lorsqu'on soumet l'alcool vinique, additionné d'environ 5 pour 100 d'eau acidulée d'un quart d'acide sulfurique, à l'action d'un courant électrique produit par quatre ou cinq éléments de Bunsen, on observe un abondant dégagement de gaz hydrogène au pôle négatif, tandis qu'au pôle positif aucun gaz ne se dégage, tout l'oxygène étant absorbé pour oxyder l'alcool.

Après quarante-huit heures, en opérant sur environ 100 centimètres cubes du mélange d'alcool et d'eau acidulée, on arrête l'expérience. Le liquide a pris une légère teinte ambrée; on le distille, il commence à bouillir à 42 ou 43 degrés, puis son point d'ébullition s'élève jusqu'à 80 degrés.

Le produit distillé, traité par du chlorure de calcium, laisse surnager un liquide doué d'une forte odeur, dont on augmente la proportion en ajoutant de l'eau au mélange salin. Ce liquide sursaturé de chlorure de calcium et soumis à des distillations fractionnées fournit du formiate d'éthyle, mélangé d'aldéhyde, et une grande quantité d'acétate d'éthyle; mais, outre ces différents produits, il se forme encore de l'acétal et un corps nouveau du monoéthylate d'éthylidène. Ces deux composés, malgré leur point d'ébullition élevé, 88 à 90 degrés et 104 degrés, se trouvent cependant dans les premiers produits de la distillation, à cause de leur faible proportion dans le mélange.

— Sur les sèches du lac Léman; par F.-A. Torel.

— MM. Gerbe, A. Gaudin, E. Jungfleisch, Graeft, Ricq, B. Renault, G. Balbiani, A. Netter, Péan, Mayençon et Bergeret, J. Chatin, Mannheim, A. Girard adressent des remercîments à l'Académie pour les distinctions dont leurs travaux ont été l'objet dans la dernière séance académique.

— MM. S. Chantran, A. Brachet adressent des Notes relatives aux titres qu'ils pensent pouvoir faire valoir pour les récompenses décernées annuellement par l'Académie.

— Sur la rectification des ovales de Descartes. Note de M. A. Genocemi, présentée par M. Chasles.

— Propriétés relatives à la courbure de la développée d'une surface quelconque; par M. Halphen.

— Sur la lumière stratifiée. Note de M. Neyreneuf, présentée par M. Du Moncel.

— Sur le pouvoir rotatoire spécifique de la mannite. Note de M. G. Bouchardat, présentée par M. Berthelot.

Voici la conclusion de nombreuses expériences :

« La mannite est une substance active ayant un pouvoir rotatoire très-faible, *lévogyre, c'est-à-dire de sens opposé à celui que l'on avait déduit précédemment d'expériences faites au moyen*

du borax et sur des dissolutions renfermant une proportion de mannite sensiblement la même que dans mes observations.

« Si l'on compare la valeur de ce pouvoir rotatoire spécifique, qui est en grandeur absolue voisine de 1/4 de degré, à ceux de diverses combinaisons de la mannite que j'ai présentement déterminées, on n'observe aucune relation simple entre ces divers nombres. Le pouvoir rotatoire de la mannite combinée est ordinairement bien plus considérable en valeur absolue que celui de la mannite simplement dissoute dans l'eau. »

— Des globules blancs dans le sang des vaisseaux de la rate; par MM. Tarchanoff et A. Swaen.

— Sur les habitudes d'un remarquable serpent de la Cochinchine : l'*Herpeton tentaculatum;* par M. A. Morice.

Cet ophidien fait usage d'une alimentation mixte : il mange fort bien les poissons de petite taille, comme j'ai pu le constater, mais il mange également une plante aquatique : le *Râu giùa* des Annamites, le *Cubospermum palustre* de Loureiro, qui est le *Jussiœa repens* des botanistes modernes. Cette plante est fort connue dans les eaux saumâtres de la Basse-Cochinchine.

Séance du 18 janvier 1875. — Des températures au-dessous d'un sol gazonné ou dénudé, pendant les derniers froids; par MM. Becquerel. — Voici les observations qui ont été relevées dernièrement sous un sol gazonné et un autre semblable qui ne l'est pas, l'un et l'autre couverts de neige, depuis $0^m.05$ jusqu'à $0^m.06$, du 23 décembre 1874 au 1er janvier 1875. Pour des températures de zéro à — 12 degrés dans l'air, sous le sol gazonné à $0^m.5$ de profondeur, la température n'est jamais descendue à zéro, tandis que sous le sol dénudé, à la même profondeur, elle est descendue jusqu'à près de — 5 degrés.

— Sur les matières salines que la betterave à sucre emprunte au sol et aux engrais, par M. E. Peligot. — Ce mémoire capital ne peut se résumer, tout y étant important.

— Sur un projet de communication entre la France et l'Angleterre, au moyen d'un tunnel sous-marin. Note de M. de Lesseps. — Voici les documents que l'auteur a reçus sur ce projet :

« Le Pas-de-Calais a une largeur de 30 kilomètres dans la partie la plus étroite entre la France et l'Angleterre, de Calais à Douvres.

Le tunnel commencerait à 10 kilomètres de chaque rivage; la longueur souterraine et sous-marine ne serait que de 50 kilomètres.

La profondeur maxima de la mer, sur la ligne qui sera suivie, est de 53 mètres, au-dessous de laquelle commence une couche de craie grise ou de marne bleue. Cette nature de terrain est imperméable à l'eau et est assez tendre pour être facilement percée.

Il s'agit de faire le percement à plus de 50 mètres au-dessous du fond de la mer.

Un Français, M. Thomé de Gamond, a, le premier, eu l'idée d'un tunnel sous-marin entre la France et l'Angleterre, et, pendant trente-cinq ans, il a employé son temps et sa fortune à la réalisation de cette idée, qui a été reprise et amenée à un résultat pratique par deux ingénieurs anglais et un ingénieur français qui a résolu tous les problèmes mécaniques concernant l'exécution du canal de Suez, M. A. Lavalley.

— M. Dupuy de Lome, à la suite de la lecture de M. de Lesseps, rappelle son projet tendant à créer un service régulier de navires porte-trains entre Calais et Douvres, projet qu'il préfère à celui du tunnel sous-marin, non-seulement au point de vue économique, mais encore au point de vue de l'exécution, indépendamment de la dépense. Il profitera, dit-il, de la circonstance pour demander à M. le Ministre des Travaux publics de présenter enfin le projet de loi qui attend, depuis plus d'un an, que Son Excellence s'en occupe.

— Description d'une nouvelle boussole qui peut être utilisée sur la surface des liquides et donner l'heure par le soleil ; par M. E. Duchemin.

Il est possible de donner à un anneau d'acier une forme demi-sphérique. Qu'on se représente un timbre de pendule dont le métal serait en acier trempé. Si l'on aimante ce cercle par le procédé que j'ai précédemment décrit, de façon à localiser deux pôles magnétiques à l'extrémité du même diamètre, il suffira ensuite de fermer l'ouverture inférieure de cette

moitié de sphère pour créer une boussole circulaire qui pourra surnager à la surface de l'eau, se mouvoir dans tous les sens et indiquer avec une parfaite précision le méridien magnétique.

Je complète cet instrument en faisant passer à son centre un pivot sur lequel je place une petite aiguille aimantée à pôles renversés et dont l'axe magnétique vient se fixer dans la direction du diamètre des pôles du cercle avec une fidélité et une énergie remarquables. Cette aiguille supporte elle-même une rose en mica semblable à celles de la Marine. Dans ces conditions, on comprend que la rose servira non-seulement à marquer les points nord et sud du cercle, auquel elle obéit, mais encore à indiquer la direction que ce dernier prend sous l'influence directe du magnétisme de la terre. J'ajoute que le pivot est prolongé au-dessous de la ligne de flottaison et qu'un anneau en ivoire placé dans le fond du récipient contenant le liquide le reçoit de façon à éviter que la boussole puisse venir heurter les bords du vase.

On peut joindre à cet instrument un petit système de cadran solaire : de sorte que cette boussole flottante pourrait, tout en indiquant la direction des courants terrestres, donner d'une façon automatique l'heure par le soleil.

— Coup d'œil d'ensemble sur le régime des principales rivières du Nord ; par M. Belgrand.

— Le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. d'Omalius d'Halloy, correspondant de la section de minéralogie.

M. d'Omalius d'Halloy était le plus ancien des correspondants étrangers de l'Académie et le doyen des géologues européens. — Il occupait, dans sa patrie, une position élevée (il était vice-président du Sénat belge). Il est mort à Bruxelles, le 15 janvier 1875.

— Sur la première méthode de Jacobi pour l'intégration des équations aux dérivées partielles du premier ordre ; par M. G. Darboux.

— M. le Ministre de l'Agriculture, qui oublie sans doute qu'il y a une Société nationale d'Agriculture, prie l'Académie des sciences de s'occuper d'un nouveau danger qui menace les pommes de terre. Un insecte inconnu en Europe, la *Doryphora* (mouche des pommes de terre), attaque, depuis quelques années, les plantations de pommes de terre aux Etats-Unis. Depuis son apparition, qui remonterait à 1823, cet insecte, qui aurait fait un mal considérable, se serait répandu avec une grande rapidité dans le Nord, ainsi que vers l'Est.

Le 28 avril 1874, M. de Tschudi, envoyé suisse à Vienne, signala à son gouvernement ce nouvel ennemi des récoltes.

— L'Académie renvoie la lettre de M. le Ministre aux sections d'économie rurale et de zoologie. M. Dumas, le cumulard de présidences, va probablement se faire nommer président de la commission pour l'étude de la *Doryphora*.

— Sur la notion des systèmes généraux de surfaces algébriques ou transcendantes, déduite de la notion des implexes ; par M. G. Fouret.

— Système stellaire de la 61^{me} du cygne et étoiles physiquement associées, dont le mouvement relatif n'est pas orbital, mais rectiligne. Note de M. Flammarion.

— Découverte de la planète 141, faite à l'Observatoire de Paris, par M. Paul Henry ; présentée par M. Le Verrier.

— Sur l'ammoniaque de l'atmosphère. Note de M. A. Schloesing, présentée par M. Boussingault. — Après la leçon mémorable de M. Dumas, concertée avec M. Boussingault, sur la statique chimique des êtres organisés, après les écrits classiques de Liebig, l'ammoniaque diffusée à la surface du globe prit une place importante dans les travaux de Chimie agricole. Elle fut mesurée dans l'air, dans les sols, dans les eaux ; cependant, malgré de nombreuses recherches, nous sommes encore dans l'incertitude sur son origine, sa circulation, ses variations dans l'atmosphère, sa distribution entre les mers, les continents et l'air, son apport comme aliment aux diverses cultures, et notre ignorance sur ces questions nous empêche d'en résoudre d'autres auxquelles elles sont mêlées. Me proposant de les étudier, j'ai voulu d'abord posséder l'instrument nécessaire des recherches fructueuses, c'est-à-dire un procédé rapide pour déterminer l'ammoniaque répandue dans un très-grand volume d'air. Ce problème résolu, un autre se présentait aussitôt : entre l'atmosphère d'une part, et la mer et les continents de l'autre, se font des échanges continuels d'ammoniaque dont dépendent

évidemment les apports de l'air aux terres et aux cultures : il importait donc d'étudier les lois de ces échanges. J'aurai l'honneur, très-prochainement, de soumettre à l'Académie les résultats acquis dans cette première partie de mes recherches. Aujourd'hui, je voudrais résumer les idées générales qui m'ont encouragé à entreprendre un travail aussi considérable.

On sait que les êtres organisés n'assimilent pas l'azote gazeux ; leurs principes azotés sont des produits de transformation procédant de l'ammoniaque et de l'acide nitrique, et reproduisant ces corps pendant leur décomposition. Dans le cours des transformations, une certaine quantité d'azote sort de l'état de combinaison et devient libre, en sorte que la somme des composés azotés existant dans le monde éprouverait une diminution continue aboutissant à l'anéantissement, s'il n'y avait pas une ou plusieurs causes naturelles, réparatrices, faisant entrer l'azote gazeux en combinaison. Ces causes ont été placées tour à tour dans l'atmosphère, dans les végétaux, dans les sols.

Dans l'atmosphère : Depuis longtemps, M. Boussingault a insisté sur l'importance de la production d'acide nitrique par l'électricité. Les belles recherches de M. Houzeau et de MM. Thenard sur l'ozone et l'effluve électrique ont grandi le rôle de l'électricité agissant autrement que par décharges brusques dans les phénomènes naturels.

Dans les plantes : L'assimilation directe de l'azote gazeux n'est plus admise.

Dans les sols : Plusieurs modes de réparation ont été proposés. Lavoisier, de Saussure, et d'autres savants après eux, ont montré que la combustion vive des matières carbonées ou hydrogénées provoque l'union d'une petite quantité d'azote atmosphérique avec l'oxygène ou l'hydrogène. Si la combustion lente de la matière organisée avait un effet semblable, la réparation se ferait, dans une certaine mesure, en même temps que le déficit ; mais ce résultat n'est nullement démontré. Un autre mode de réparation est proposé par M. Dehérain : l'azote gazeux entrerait en combinaison avec les matières carbonées du sol. Je ne puis plus admettre cette assertion, depuis qu'il m'a été impossible de constater la moindre absorption d'azote, dans des expériences très-soignées sur du terreau et de la terre végétale laissés longtemps au contact de ce gaz, avec ou sans alcalis. Enfin, il n'est pas démontré que la nitrification par les corps poreux, en l'absence des composés azotés, ne se produise en aucun cas. Mais, quoi qu'il en soit, il paraît bien que la résultante des actions qui créent ou détruisent des composés azotés dans le sol est une perte réelle ; en effet, dans ses expériences sur la terre végétale, en présence d'un excès d'air, M. Boussingault a constaté une perte d'azote combiné et mes propres expériences, faites en l'absence d'oxygène, ont présenté un semblable résultat.

L'électricité atmosphérique semble donc être, jusqu'à présent, la seule cause réparatrice dont les effets soient bien réellement constatés.

Cependant, quand on calcule la quantité d'azote combiné apporté au sol par les météores aqueux, on trouve que cette quantité est inférieure à celle qui est exportée par les récoltes et les eaux souterraines, et l'on est tenté de nier que l'électricité atmosphérique soit une cause suffisante de réparation.

Avant d'admettre cette conclusion, en apparence fondée, il faut rechercher si l'apport par les météores aqueux représente bien tout ce que la production nitreuse dans l'atmosphère peut nous donner : c'est ce que je vais faire.

J'observe d'abord que la surface des continents est un milieu essentiellement oxydant. La nitrification s'y développe abondamment, comme le témoignent les eaux de drainage, de sources, de rivières, relativement riches en nitrates et pauvres en ammoniaque. Une partie des nitrates formés rentre dans le cycle de la vie ; l'autre est emportée à la mer.

Les nitrates ainsi charriés ne s'accumulent pas dans la mer ; ils y servent sans doute à la végétation, car l'analyse n'en retrouve que des traces. Au mois de septembre dernier, j'ai déterminé plusieurs fois l'acide nitrique et l'ammoniaque dans l'eau de mer puisée à marée haute près de Saint-Valery-en-Caux. J'ai trouvé de $0^{mg}.2$ à $0^{mg}.3$ d'acide nitrique par litre, et de $0^{mg}.4$ à $0^{mg}.5$ d'ammoniaque. M. Marchand et M. Boussingault avaient dosé antérieurement $0^{mg}.57$ et $0^{mg}.2$ de cet alcali. Ainsi l'azote des nitrates, qui l'emporte sur celui de l'ammoniaque dans les eaux terrestres, lui est, au contraire, bien inférieur dans les eaux

marines. Ces résultats conduisent à penser que la décomposition des êtres organisés, source active de nitre sur les continents, devient une source d'ammoniaque dans un milieu aussi peu oxygéné que la mer.

On doit donc se représenter toute une circulation d'acide nitrique et d'ammoniaque à la surface du globe. L'acide nitrique produit dans l'atmosphère arrive tôt ou tard à la mer : là, après avoir passé dans les êtres organisés, il est converti en ammoniaque ; dès lors, le composé azoté a pris l'état le plus propre à sa diffusion ; il passe dans l'atmosphère, et, voyageant avec elle, va, comme l'acide carbonique, à la rencontre des êtres privés de locomotion, à la nutrition desquels il doit contribuer. Dans sa route, il est fixé là où il trouve les feuillages des végétaux, ou bien des terres arables préparées à l'absorption par les labours et par la présence du terreau. Ainsi, production nitreuse dans l'air, apports nitreux de l'air aux continents et à la mer, retour des nitrates des continents dans la mer, transformation de ces sels en ammoniaque dans le milieu marin, passage de l'alcali dans l'atmosphère et transport aux continents, telle doit être la circulation des composés minéraux de l'azote.

La production nitreuse dans l'atmosphère peut donc faire défaut dans certaines contrées et se localiser dans d'autres, comme dans la zone équatoriale; l'ammoniaque qui en provient n'en est pas moins distribuée partout. Par conséquent, lorsqu'on discute sur les apports de l'atmosphère aux cultures, il ne faut pas compter seulement l'acide nitrique et l'ammoniaque des eaux pluviales, comme on l'a fait : il faut mesurer encore les apports par absorption directe de l'ammoniaque aérienne, au contact des plantes et des sols. Jusqu'à ce que ces apports soient déterminés, on ne pourra ni affirmer ni refuser de croire que la production nitreuse dans l'air soit suffisante pour réparer les déficits de combinaisons azotées.

En admettant que le volume de la mer soit égal à une couche de 1000 mètres d'épaisseur, étendue sur le globe entier, et en lui supposant un titre uniforme de $0^{mg}.4$ d'ammoniaque, on trouve qu'à chaque hectare de la surface correspondrait une provision de 4000 kilogrammes d'ammoniaque. La mer est donc, selon l'observation de M. Boussingault, un immense réservoir d'azote combiné; j'ajoute qu'elle est aussi le régulateur de sa distribution annuelle sur les continents par les courants aériens.

— Recherches sur les fonctions des champignons; par M. Müntz. — Les auteurs qui ont étudié la respiration des champignons ne sont pas d'accord sur la nature des gaz qui se produisent pendant ce phénomène.

S'il est admis par tous que les champignons, placés dans une atmosphère contenant de l'oxygène, absorbent ce gaz en exhalant un pareil volume d'acide carbonique, et s'il est même démontré par les expériences de Marcet que, l'oxygène étant consommé, les champignons dégagent de l'acide carbonique aux dépens de leur propre substance, il n'en est pas de même de la production d'hydrogène, signalée par Humboldt, Grischow, Marcet, et qui n'est pas unanimement acceptée par les physiologistes.

Après une série d'essais, l'auteur a reconnu que les champignons qui séjournent dans une atmosphère d'oxygène ne produisent que de l'acide carbonique, mais que si on les fait séjourner dans une atmosphère non comburante comme l'acide carbonique, il se produit de l'acide carbonique et de l'hydrogène.

Dans le premier cas, les champignons jouent donc leur rôle ordinaire qui consiste à brûler les matières dont ils disposent, en employant l'oxygène extérieur comme comburant. Dans le second cas, cette fonction ne pouvant plus se produire est remplacée par une combustion intérieure, accompagnée d'un dégagement d'hydrogène.

Quelle est la source de cet hydrogène? Une décomposition des éléments de l'eau est difficile à admettre, et c'est dans l'existence de la mannite (1) dans le champignon qu'il faut chercher l'origine de ce gaz. Si la mannite dégage de l'hydrogène, elle doit se transformer en un glucose, ou subir la fermentation alcoolique. C'est ce dernier phénomène, en effet, qui se produit ; les champignons, après leur séjour dans un gaz non comburant, contenaient constamment dans leurs tissus des quantités notables d'alcool, et cela sans qu'aucun ferment ait pu être observé.

Ce qui confirme l'opinion qui attribue à la mannite la formation de l'hydrogène, c'est le

(1) Voir le mémoire précédent de l'auteur (numéro de janvier 1875, p. 7).

fait que les champignons à tréhalose, sans mannite, placés dans une atmosphère d'acide carbonique, produisent dans leurs tissus la fermentation alcoolique sans dégagement d'hydrogène.

— De la décomposition de la liqueur de Fehling ; dosage du glucose en présence du sucre. Note de MM. P. Champion et H. Pellet. — Vu son importance, nous publierons cette note *in extenso*.

— Note sur la pulsation du cœur ; par M. Marey.

— Études sur l'entraînement de l'air par un jet d'air ou de vapeur ; par M. F. de Romilly.

— Des phénomènes de localisation minérale et organique chez les animaux et de leur importance biologique ; par M. E. Heckel.

— Sur le développement des ptéropodes ; par M. H. Fol.

— La neutralisation de l'acidité de l'hydrate de chloral par le carbonate de soude retarde la coagulation, en conservant les propriétés physiologiques. Trois nouveaux faits d'anesthésie chez l'homme. Note de M. Oré.

— Recherches sur les végétaux silicifiés d'Autun et de Saint-Étienne. Étude du genre botryopteris ; par M. B. Renault.

— Influence des forêts sur le débit des cours d'eau et sur l'état hygrométrique de l'air. Note de M. L. Fautrat.

— M. Barthélemy adresse une note sur la rupture des vases par la congélation de l'eau.

FAITS DIVERS.

Remarques sur quelques propriétés du nitrate de méthyle.

Par M. Charles Girard (présentées à la Société chimique).

Le nitrate de méthyle, qui a été découvert par MM. Dumas et Peligot en 1835, a pris aujourd'hui une place très-importante dans l'industrie des matières colorantes. M. Carey-Lea, en 1862, montra qu'on pouvait le substituer dans la plupart des réactions chimiques à l'iodure de méthyle, et principalement dans la préparation de la méthylamine, de la diméthylamine, etc. Depuis, ce corps fut successivement appliqué : d'abord par Hugo-Levinstein, en 1864, dans la fabrication des violets dérivés par substitution de la rosaniline ; en 1866, par MM. Poirrier et Chappat pour la préparation des bases méthyliques de l'aniline, telles que la méthylaniline, la diméthylaniline, etc. ; enfin, plus récemment et presque simultanément, en France, en Suisse et en Allemagne, pour la fabrication des verts dérivés des violets de rosaniline ou de ceux dérivés directement des violets de diméthylaniline. On peut donc dire que, depuis 1862, ce corps est arrivé à remplacer presque entièrement l'iodure de méthyle.

MM. Dumas et Peligot, dans leur remarquable travail sur l'alcool méthylique et ses combinaisons éthérées, signalèrent la facilité avec laquelle ce corps s'enflamme et surtout fait explosion lorsqu'on vient à surchauffer sa vapeur.

A la suite des explosions récemment survenues en Allemagne et en France, j'ai recherché si on ne pouvait pas, comme pour la nitroglycérine, empêcher, sinon diminuer les propriétés explosives de ce corps en le mélangeant avec d'autres substances.

Je me suis assuré qu'un grand nombre de corps, et entre autres les alcools méthylique, éthylique, amylique, l'acétone, la benzine, le toluène, etc., pouvaient effectivement, dans certaines conditions, diminuer et même empêcher complétement le nitrate de méthyle de détoner lorsqu'on surchauffe sa vapeur ; qu'un mélange composé de 2 à 3 parties de ces différentes substances, pour une partie de nitrate de méthyle, ne donne plus lieu à des explosions, même lorsqu'on en fait brûler de grandes quantités.

Je me suis, en outre, assuré que le nitrate de méthyle, comme la nitroglycérine, était susceptible de détoner par le choc. Il suffit, en effet, d'imbiber un morceau de papier buvard, placé sur une enclume et de frapper fortement avec un marteau pour obtenir une explosion aussi violente que celle produite avec la nitroglycérine dans les mêmes conditions.

Au point de vue de ses propriétés explosives, le nitrate de méthyle présente donc les mêmes caractères que la nitroglycérine. Étendu de deux fois au plus son poids d'acétone ou d'alcool méthylique, il n'éclate plus par le choc.

Il forme avec les diverses matières solies, dpulvérulentes et poreuses, telles que le kieselguhr, le tripoli, la gaize, des dynamites analogues à celles obtenues actuellement avec la nitroglycérine. Il n'est donc pas impossible que dans de certaines conditions ce corps puisse être employé concurremment à la nitroglycérine.

Modification du procédé Rivot pour le dosage du cuivre à l'état de sulfocyanure.

Note de M. A. Ferent.

Le procédé imaginé par Rivot pour le dosage du cuivre à l'état de sulfocyanure au sein d'une liqueur chlorhydrique est très-long, à cause de la réduction difficile de la liqueur par un courant d'acide sulfureux, opération qui nécessite un appareil particulier, chose toujours peu commode dans un laboratoire industriel, où l'on a souvent plusieurs analyses à faire marcher en même temps.

C'est pour remédier à cet inconvénient que j'ai modifié ainsi qu'il suit ce procédé si exact du dosage du cuivre.

Le cuivre qu'il s'agit de doser peut être en combinaison avec n'importe quel acide, ce qui permet déjà de simplifier beaucoup la dissolution.

La liqueur cuivreuse est concentrée, puis additionnée d'un assez grand excès d'acide sulfurique. On chauffe de nouveau pour chasser les acides volatils, et on arrête l'évaporation au moment où les vapeurs d'acide sulfurique commencent d'apparaître.

On laisse refroidir, on étend d'eau et on filtre s'il y a lieu, puis on chauffe jusqu'à l'ébullition. On ajoute alors, par petites portions à la fois, du sulfite de soude jusqu'à réduction de la liqueur, ce que l'on reconnaît à la couleur vert sale qui se produit et au trouble qui se manifeste dans le sein de la solution cuivreuse.

On précipite ensuite le cuivre par le sulfocyanure d'ammonium; le précipité est recueilli et lavé sur un filtre taré, et enfin séché à 100 degrés.

Le sulfocyanure de cuivre n'est pas du tout altéré à cette température.

Le poids du précipité multiplié par 52.30 donne le poids du cuivre.

Ce mode de dosage peut être appliqué à toutes les combinaisons et à tous les alliages du cuivre. Si l'argent faisait partie de l'alliage soumis à l'analyse, il faudrait, avant de réduire la liqueur cuivreuse par le sulfite de soude, précipiter ce métal par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, filtrer ensuite et continuer l'opération comme il est dit ci-dessus.

Je me sers de ce procédé depuis longtemps déjà pour le dosage du cuivre dans les bronzes et dans les minerais; et je puis affirmer qu'il est d'une grande exactitude. On peut parfaitement, en opérant comme je viens de l'indiquer ci-dessus, faire un dosage de cuivre en très-peu de temps (3 ou 4 heures au plus).

Ce procédé peut être appliqué aussi avec avantage dans le cas de l'analyse complète d'un bronze, opération qui dure ordinairement de un à deux jours par les procédés ordinaires, et qui peut être exécutée en quelques heures en employant cette méthode.

Nouveau procédé de fabrication des stucs ou plâtres dits *alunés*.

Par M. Ed. Landrin.

On fabrique en France et en Angleterre, sous le nom de *ciment anglais, ciment français, plâtre aluné* ou *stuc*, une variété de plâtres jouissant de propriétés tout à fait particulières. Cette matière fait lentement prise à l'eau (la prise durant dix ou douze heures, quelquefois plus); puis, au bout de ce temps, elle devient excessivement dure et susceptible, mélangée à des matières colorantes (noir de fumée, ocres, oxyde de cuivre, jaune de chrome, etc.), d'être polie et d'imiter à s'y méprendre les plus beaux marbres. La plupart des livres de chimie enseignent que pour préparer ces ciments on fait cuire la pierre à plâtre une pre-

mière fois; qu'on la plonge dans une solution contenant 10 à 12 pour 100 d'alun pendant quelques minutes, et que le plâtre ainsi obtenu a acquis les propriétés nouvelles que nous venons d'énumérer. En cherchant à me rendre compte des conditions dans lesquelles se fait cette fabrication, j'ai été amené à y introduire des modifications importantes : ce sont les recherches que j'ai faites à cet égard qui sont résumées dans cette note.

Quand on soumet les plâtres alunés à l'analyse, on voit qu'ils présentent la composition suivante :

	Ciment français.	Ciment anglais. N° 1.	Ciment anglais. N° 2.	Stuc.
Sulfate de chaux	96.75	98.19	98.02	98.05
Carbonate de chaux	1.05	0.41	0.37	0.36
Silice	0.72	»	0.42	0.51
Eau	1.48	1.40	1.19	1.08
	100.00	100.00	100.00	100.00

En examinant les chiffres qui précèdent, il est facile de voir que ces plâtres alunés sont presque complétement purs, exempts d'alumine et de potasse, et de plus très-bien cuits, la petite proportion d'eau qu'ils contiennent étant ordinairement de l'eau hygrométrique.

De là deux points importants, nécessaires à vérifier :

1° La déshydratation complète du plâtre est-elle nécessaire pour obtenir le maximum de dureté et de lenteur de prise?

2° Dans le traitement à l'alun, l'acide sulfurique agit-il pour ramener à l'état de sulfate de chaux le carbonate de chaux qui se trouve toujours en proportions variables dans la pierre à plâtre?

Déshydratation complète du plâtre. — Plusieurs chimistes, parmi lesquels nous citerons notamment Payen, se sont occupés des conditions d'une bonne cuisson du plâtre. Jusqu'ici on a admis que la température à laquelle avait lieu la déshydratation ne doit pas dépasser 150 degrés. Or, les plâtres cuits à cette température contiennent, contrairement à ce qui existe pour les plâtres alunés, une proportion d'eau variant de 7 à 8 pour 100.

Frappé de cette différence de composition, j'ai placé du plâtre cru dans une étuve chauffée à 400 degrés environ. La déshydratation a été complète en l'espace de quarante minutes, et le plâtre ainsi obtenu a produit un mortier dur, faisant vivement prise.

Le maximum indiqué par Payen n'est donc pas juste et se trouve de beaucoup inférieur à nos propres résultats. Toutefois, et c'est là ce qui a dû induire Payen en erreur, si la température à laquelle on agit n'a pas d'action sensible sur la prise du plâtre, il n'en est pas de même de la durée de l'expérience.

Le même plâtre qui m'avait donné de si bons résultats en quarante minutes, cuit pendant trois heures à la même température de 400 degrés, donne un plâtre qui devient encore très-dur, mais qui prend presque instantanément. Enfin les plâtres ayant séjourné de vingt-quatre à trente-six heures à l'étuve, tout en faisant encore prise, ne sont plus durs et se laissent facilement rayer par l'ongle. Il y a donc là une question de temps dont il faut avoir bien soin de tenir compte dans la pratique.

Non content d'expérimenter à cette température, j'ai poussé mes expériences à une température plus élevée. Au rouge sombre, j'ai pu obtenir des plâtres faisant encore prise; mais, au rouge-cerise, alors que le plâtre s'est légèrement fritté, il devient totalement impropre à se combiner de nouveau avec l'eau.

Mes expériences me donnaient donc un plâtre complétement déshydraté, mais faisant prise presque instantanément. Dès lors la lenteur de la prise était probablement due à l'action de l'alun sur le plâtre.

Alunage du plâtre. — En éteignant dans l'eau alunée à 12 pour 100 les plâtres provenant d'une première cuisson, on obtient, comme nous l'avons dit, un plâtre prenant lentement, durcissant et essentiellement formé de sulfate de chaux pur.

S'il se forme par double réaction du sulfate de chaux, l'expérience doit aussi bien réussir avec du sulfate d'alumine, du sulfate de potasse, en un mot avec tout composé contenant de l'acide sulfurique.

Mes premiers essais ne furent pas heureux, la présence d'un excès de sulfate soluble empêchant totalement la prise du plâtre; mais, en rectifiant les doses et en n'offrant au plâtre que la quantité exacte de sulfate nécessaire pour saturer le carbonate de chaux, j'obtins des résultats très-satisfaisants. Les plâtres prenaient lentement et devenaient très-durs.

Enhardi par ce premier succès, je ne tardai pas à penser que l'acide sulfurique seul pourrait bien jouer le même rôle. Mes expériences furent alors disposées de la manière suivante : Du plâtre cuit fut mêlé à une certaine quantité d'eau et d'acide sulfurique pendant quelques minutes (les proportions du mélange variaient à chaque expérience); le plâtre en sortant du liquide était mis à égoutter, puis on le soumettait à la cuisson vers le rouge sombre pendant deux à trois heures.

Dans tous les cas où l'acide sulfurique fut en quantité suffisante pour saturer le carbonate de chaux ou même en léger excès, j'obtins les résultats les plus satisfaisants.

Les plâtres ainsi préparés prennent très-lentement en dix ou douze heures, deviennent ensuite très-durs, en un mot ils ont toutes les propriétés des plus beaux stucs.

L'expérience ayant vérifié mes présomptions, il restait un dernier pas à faire : remplacer les deux opérations par une seule cuisson. A cet effet, j'ai trempé directement les plâtres crus dans de l'eau contenant de 8 à 10 pour 100 d'acide sulfurique; le contact a duré environ un quart d'heure, après quoi les plâtres ont été calcinés.

Les meilleurs résultats ont été atteints; non-seulement on a obtenu des stucs de première qualité au point de vue de la prise et de la dureté, mais encore, grâce à la dissociation d'un petit excès d'acide sulfurique, les matières organiques qui se trouvent toujours en petites quantités dans le plâtre sont brûlées, et les plâtres obtenus, au lieu de la couleur grisâtre de presque tous les stucs, sont d'une blancheur exceptionnelle.

Procédé pour reconnaître la présence du chlore, du brome et de l'iode dans les matières organiques.

Par F. Beilstein.

Ce procédé repose sur la coloration communiquée à la flamme du chalumeau par les chlorure, bromure et iodure de cuivre. A l'extrémité, terminée en boucle, d'un fil de platine, on place un peu d'oxyde de cuivre et on chauffe au rouge, ce qui fait adhérer l'oxyde au platine; on dépose sur la perle ainsi obtenue un peu de la matière organique et on introduit cette perle dans la flamme d'un bec de Bunsen, au bord intérieur et inférieur de cette flamme. Le carbone brûle d'abord et la flamme devient éclairante, mais aussitôt après se produit la coloration verte ou bleue caractéristique. Cette réaction réussit avec toutes les substances organiques. La seule précaution à prendre est de s'assurer préalablement de la pureté de l'oxyde de cuivre employé.

Impuretés et falsifications du violet d'aniline.

Par M. F. Springmuhl (1).

L'examen de quatre échantillons de mauve fit voir que trois d'entre eux avaient été préparés d'après le procédé de Perkin, mais que le quatrième ne l'avait pas été. Traités par la soude, ils donnaient tous diverses quantités de mauvéine $C^{27}H^{24}N^4$, et l'un d'eux avait été falsifié avec environ 5 pour 100 de sulfate de sodium. Le violet commercial le plus abondant est le « violet d'aniline, » consistant en mélanges de mono- et de di-phénylamine en proportions variables, selon qu'il présente un reflet rougeâtre ou un reflet bleu. Il contient souvent du magenta pur et du chlorhydrate d'aniline. Il y a aussi souvent de l'arsenic, bien qu'en petite quantité. Cet élément se trouvait dans 20 échantillons sur 28 examinés. La plus grande quantité que l'on en trouva était de 0.9 pour 100. Lorsqu'on traite par l'eau un violet insoluble, le magenta, l'aniline et le chlorhydrate de rosaniline se dissolvent et peuvent alors être décelés. L'aniline ne s'y trouve pas généralement en grande quantité, bien que le magenta s'y trouve quelquefois. La meilleure manière de séparer ce dernier est de dissoudre la matière

(1) *Chemisches Centralblatt*, 1873, p. 207-208 et 220-222.

colorante dans la glycérine et d'étendre avec beaucoup d'eau ; le violet pur se précipite alors, tandis que le magenta reste en solution. Le violet soluble du commerce contient généralement du sulfate de sodium ; l'auteur en a une fois trouvé 20 pour 100. Certains échantillons examinés avaient été falsifiés avec 8 pour 100 de charbon de bois finement pulvérisé. Le violet à l'iode de Hofmann contient parfois de l'iode ou du brome. Il laissa une fois 1.5 pour 100 de fer par incinération. On le falsifie aussi avec de la gomme. Il est arrivé à l'auteur d'en trouver 12 pour 100 dans un échantillon.

Vernis limpide et flexible pouvant servir aux apprêts des tissus.

Par M. C. Puscher.

Une solution concentrée de stéarate anhydre dans l'essence de térébenthine peut très-bien tenir lieu d'un vernis. L'enduit qu'on forme ainsi ne possède pas l'éclat brillant d'un vernis à la gomme Dammar, il se distingue, d'un autre côté, par sa grande élasticité, et diffère des autres vernis, en ce que, soumis à une température élevée, il ne s'altère pas, c'est-à-dire qu'il ne s'y forme pas de soufflures.

Indépendamment de sa propriété de rendre hydrofuges les matières de toute sorte sur lesquelles on l'applique, le stéarate d'alumine se recommande pour recouvrir les objets en métal exposés à éprouver un degré élevé de chaleur. Exposés à l'air, les objets qui en sont recouverts sèchent lentement, mais on peut hâter cette dessication en les soumettant à une température de 50° centigrades. Il peut servir aux apprêts imperméables.

Pour préparer ce vernis, on ajoute à une solution d'alun ou de sulfate d'alumine, du savon alumineux, qu'on lave avec de l'eau chaude, pour lui enlever la solution saline qui y adhère, puis on le débarrasse de son eau d'hydratation en le chauffant. Ce savon, transparent comme celui de glycérine, est soluble en toute proportion dans l'essence de térébenthine. Si on ne craint pas la perte de l'essence, on peut, aussitôt après la précipitation et le lavage du savon alumineux, chasser son eau d'hydratation. Lorsque la solution est devenue aussi dense et aussi limpide qu'un vernis Dammar, le vernis est préparé. Le savon qu'il convient d'employer pour cet objet est un bon savon dur et jaunâtre de résine.

Réaction de la Narcéine.

Par M. A. Vogel.

Lorsqu'on arrose de la narcéine, dans un verre de montre, avec de l'eau de chlore, et qu'on ajoute ensuite quelques gouttes d'ammoniaque, il se produit une coloration rouge de sang, qui ne disparaît que par un excès d'ammoniaque ou par la chaleur. On peut remplacer l'ammoniaque par un autre alcali.

Vernis noirs pour bois.

Nous reproduisons cette recette, composée depuis longtemps, bien qu'il y ait des produits mal désignés et des manipulations peu compréhensibles. Dr Q.

Il est incontestable que l'aspect brillant du bois d'ébène est agréable à l'œil; c'est pourquoi depuis longtemps on fait des essais pour imiter ce bois étranger. Après de nombreuses expériences, on est enfin arrivé à donner aux autres bois non seulement la couleur, mais les autres propriétés de l'ébène, de sorte que ce bois lui-même, en raison de son prix élevé, n'est plus que très-peu en usage.

Il y a deux sortes de vernis noir : 1° le vernis ordinaire, pour différentes sortes de bois ; 2° le vernis noir d'ébène, pour certains bois particuliers, se rapprochant de l'ébène par la dureté et la densité. Le premier s'obtient en faisant bouillir du bois (1) du Brésil avec de la noix de galle pulvérisée, de l'alun, et de l'eau de pluie ou de rivière en quantité suffisante, jusqu'à ce que la couleur noire se produise. On filtre alors le liquide au travers d'organsin de belle qualité, et l'on recouvre les objets avec une brosse neuve, du vernis ainsi obtenu,

(1) L'auteur dit, dans un autre endroit, du bois brun.

avant que celui-ci ait eu le temps de se refroidir. On renouvelle cette opération jusqu'à ce que la surface du bois ait pris une belle couleur noire. On le recouvre finalement du vernis suivant : mélange de limaille de fer, de vitriol (1) et de vinaigre chauffé sans ébullition, et reposé pendant quelques jours.

Lorsque la teinte naturelle du bois est assez foncée, il est toujours bon, au point de vue de la durée, de le revêtir d'une solution d'alun et d'acide nitrique, additionnée d'un peu de vert-de-gris; puis, pour rendre le bois tout à fait noir, on ajoute une décoction de noix d galles et de campêche. On peut employer à la place une décoction de bois brun du Brésil, avec de l'alun, dans l'eau de pluie, et sans addition de noix de galle; on y laisse le bois plongé pendant quelques jours dans un local où règne une température modérée; on y ajoute du vinaigre où l'on a mis digérer de la limaille de fer, et l'on fait bouillir avec le bois sur un feu assez vif. Ce procédé convient particulièrement au bois de poirier tendre, qui est plus propre que tout autre à recevoir le vernis noir.

Le vernis noir d'ébène s'applique principalement au pommier, au poirier et au noyer, surtout lorsque ces bois sont dépourvus de veines; il leur donne alors absolument l'apparence du véritable bois d'ébène. Ce vernis se prépare de la manière suivante : on fait bouillir ensemble avec de l'eau, dans un vase bien vernissé : 400 grammes de noix de galle, 100 grammes de campêche râpé, 50 grammes de vitriol, et 50 grammes de vert-de-gris distillé (2). On filtre la décoction encore chaude, et on en peint le bois à plusieurs reprises. On donne ensuite deux ou trois couches de la préparation suivante : 100 grammes de limaille de fer, dissous dans 75 centilitres de bon vinaigre bien fort (3); il faut laisser sécher entre chaque couche.

Pour les articles qui demandent à être entièrement imprégnés, on place dans un vase convenable 50 grammes de sel ammoniac avec une quantité suffisante de limaille d'acier; on verse par-dessus du vinaigre bien fort, et on laisse le tout pendant quinze jours dans un four. On soumet à la même cuisson, dans un pot convenable, un mélange de lessive concentrée, de noix de galle grossièrement concassée, et de copeaux de bois bleu du Brésil. Lorsque les deux produits sont ainsi préparés, on plonge l'objet en bois de poirier dans le premier de ces liquides, on fait bouillir pendant quelques heures, et on l'y laisse pendant deux ou trois jours; on le plonge alors dans le deuxième mélange, et l'on recommence la même opération, alternant ainsi les immersions jusqu'à ce que la saturation soit complète.

(Feu le *Courrier de l'industrie.*)

Procédé pour fixer le cuir sur le métal.

Fuchs a conseillé, pour cette opération, de faire digérer une partie en poids de noix de galle réduite en poudre dans huit parties d'eau distillée pendant six heures et de filtrer à travers une toile, puis de dissoudre une partie en poids de colle de gélatine dans la même quantité d'eau et d'abandonner vingt-quatre heures au repos. On enduit le cuir au pinceau avec la décoction de noix de galle, on applique la solution de colle sur le métal rendu rugueux et chauffé; on pose le cuir dessus, on presse et on sèche. Le cuir adhère avec tant de force au métal qu'on ne peut l'en détacher qu'en le déchirant.

Papier à calquer.

M. C. Puscher est l'inventeur d'une méthode excellente pour rendre le papier à dessiner ordinaire transparent, pendant le temps que l'on fait le calque, et lui restituer ensuite son apparence primitive. Ce procédé consiste à dissoudre une certaine quantité d'huile de castor dans deux ou trois volumes d'alcool absolu, selon l'épaisseur du papier, et à appliquer cette

---

(1) Sous le nom de vitriol, on peut comprendre l'acide sulfurique et le sulfate de fer ou de cuivre.

(2) Du vert-de-gris distillé, c'est peu compréhensible.

(3) Pour dissoudre 100 grammes de limaille de fer, il faut au moins de l'acide acétique ou vinaigre de bois. Du bon vinaigre bien fort, c'est assez obscur.

solution au moyen d'une éponge. L'alcool s'évapore au bout de quelques minutes, et le papier est prêt à servir. Le dessin peut être fait au crayon ou à l'encre de Chine; on rend ensuite au papier son opacité première en le plongeant pendant un certain temps dans l'alcool absolu. Cet alcool est naturellement conservé pour dissoudre l'huile dans les opérations suivantes.

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Chimie appliquée à la physiologie, à la pathologie et à l'hygiène; par E.-Arm. Gautier. — 2 vol. in-8°. — Prix : 18 francs. — Chez F. Savy. — 1874.

A une époque où les sciences biologiques empruntent à la physique et à la chimie leurs principales sources de progrès, il serait superflu de faire ressortir l'importance d'un ouvrage dans lequel la chimie est précisément envisagée au point de vue de ses applications à l'étude des corps vivants. Mais, en même temps que l'importance, il faut encore envisager la difficulté du sujet qui, en dehors des questions d'applications pratiques, entraîne avec lui l'étude des théories les plus délicates et les plus controversées de la science moderne.

Étudier la chimie biologique, ce n'est pas seulement déterminer la composition des tissus et des liquides de l'organisme normal ou morbide, c'est encore, et tout d'abord, étudier la composition du milieu extérieur; examiner comment ce milieu, dans ses variations, influe sur l'être vivant, comment il est à son tour modifié par celui-ci, et comment, de cette double et réciproque influence, résultent les conditions nouvelles de ce milieu intérieur, le sang, dans lequel vivent tous les éléments anatomiques et auxquels toutes les sécrétions empruntent leurs principes composants. Tel est à peu près l'ordre qu'a suivi M. Gautier dans son *Traité de chimie physiologique*.

Le premier volume, qui comprend près de 600 pages, nous fait successivement passer en revue le milieu extérieur, les éléments anatomiques, le sang et les phénomènes internes de la nutrition.

Voyons à quels points de vue ont été examinées chacune de ces parties importantes.

L'étude du *milieu extérieur*, c'est-à-dire de l'*air atmosphérique*, des *aliments*, des *eaux*, est surtout importante au point de vue de l'*hygiène*. Aussi M. Gautier présente-t-il comme un chapitre d'hygiène toute sa Première Partie consacrée à ce sujet.

Un exposé complet de tout ce que la science moderne a acquis de positif sur ces questions, relativement très-bien connues aujourd'hui, forme ainsi l'introduction la plus indispensable à la chimie de l'organisme humain dans ses conditions les plus diverses de santé et de maladie.

Ces questions de milieu respirable et d'alimentation sont d'un intérêt si général que nous ne saurions nous dispenser d'indiquer les parties qui, par leur caractère plus spécial, seront tout particulièrement propres à fixer l'attention du lecteur.

Tout d'abord se présente la question de l'*acide carbonique*. M. Gautier démontre, par le calcul, qu'il y a au moins 2500 milliards de mètres cubes d'acide carbonique rejetés annuellement dans l'air : c'est, d'après Poggendorff, la quatre-vingt-sixième partie de la masse d'acide carbonique totale de l'atmosphère, de sorte que l'acide carbonique de l'air que nous respirons doublerait dans quatre-vingt-six ans, si aucune force ne l'empêchait de s'y accumuler. Le calcul, on le voit, est menaçant; mais l'auteur se hâte de nous rassurer sur le sort des organismes animaux, en nous montrant que la masse d'acide carbonique atmosphérique tend plutôt à diminuer qu'à augmenter, en vertu de causes nombreuses qu'il énumère, dont il analyse les influences prédominantes, et parmi lesquelles il fait surtout ressortir le *rôle réducteur des organismes végétaux*, par lesquels la plus grande masse de l'acide carbonique produit est sans cesse transformée en matières organiques et en oxygène respirable.

L'une des formes de cet oxygène respirable est l'*ozone*, dont on a tant parlé, à la présence ou à l'absence duquel on a voulu faire jouer un si grand rôle dans l'histoire étiologique des

épidémies. Deux effets incontestables de l'ozone sont : d'arrêter les putréfactions et d'exciter vivement les voies respiratoires; mais de là à voir dans l'absence ou la rareté de l'ozone la cause des épidémies cholériques, il y a toute la distance qui sépare une hypothèse hasardée du fait simple et positif, mais contingent, qui lui a servi de point de départ. M. Gautier consacre à l'examen de ces questions les développements qu'elles méritent, peut-être plus encore au point de vue historique qu'au point de vue réellement scientifique. Les dernières épidémies de choléra à Paris ont coïncidé avec une teneur moyenne d'ozone assez élevée, tandis que, en temps ordinaire, l'air y est souvent à 0 degré de l'ozonomètre. Schœnbein a noté l'existence d'une forte quantité d'ozone dans l'air de Berlin pendant une épidémie de grippe. Bœckel a signalé, à Strasbourg, l'apparition des maladies gastriques dès que l'ozone vient à faire défaut dans l'air. Toutes ces assertions, conclut sagement l'auteur, demandent de nouvelles et plus sérieuses confirmations.

Ce n'est pas là le seul fait chimique qui, tout d'abord admis par une théorie facile comme cause morbigène, doit aujourd'hui redescendre à sa juste valeur, en présence d'une critique plus rigoureusement scientifique. Après l'ozone, vient la question de l'*iode*. « Dans tous les cas, dit M. Gautier après avoir discuté cette question, il est aujourd'hui bien démontré que l'apparition du *goître endémique* ne tient pas à l'absence de l'iode dans l'air, l'eau ou les aliments des contrées infectées. »

L'étude des *miasmes* et des *effluves* présente des points de vue bien autrement positifs ; aussi de nombreuses pages lui sont-elles consacrées : les travaux de Pasteur y reçoivent un juste hommage, et ici les études microscopiques remplacent pour un moment les analyses chimiques. Également prudent et circonspect sur ce terrain délicat, l'auteur, tout en rendant justice aux efforts des nombreux travailleurs qui se sont engagés dans cette voie, sait éviter les faciles enthousiasmes qui ne peuvent contenter une critique sévère ; nous n'en citerons qu'un exemple : c'est à propos des *palmellées*, sortes de vibrioniens auxquelles on a attribué le développement des fièvres intermittentes : Salisburg aurait retrouvé des palmellées dans les crachats du matin des malades atteints d'affections palustres : en recueillant un peu du sol recouvert de palmellées, il aurait pu faire apparaître ces fièvres dans des pays qui en étaient exempts jusque-là. M. Gautier montre, avec raison, que ces observations demandent à être répétées et contrôlées.

Quittons l'étude du milieu respirable pour celle des aliments : la question des *aliments d'épargne* (thé, café), etc , dont on a voulu faire des *antidéperditeurs*, est ramené à un rôle plus modeste : que sous leur influence, l'assimilation se faisant d'une manière plus parfaite, la quantité d'aliment nécessaire diminue, cela paraît prouvé par l'expérience ; mais on ne saurait plus dire aujourd'hui que le café s'oppose à la désassimilation, à la dénutrition, car lorsqu'on est sous son influence la quantité d'urée sécrétée pour une même alimentation ne change pas.

Nous rapprocherons immédiatement de cette discussion celle que l'auteur consacre plus loin à l'*étude de la valeur alimentaire relative* d'un principe nutritif ; il montre qu'il est nécessaire, pour arriver à déterminer le plus ou moins de valeur de tel ou tel aliment par rapport à l'alimentation dans laquelle on veut le faire entrer, de connaître non-seulement combien il contient de matières albuminoïdes, amylacées et grasses, mais aussi combien les aliments auxquels on veut l'associer contiennent des mêmes principes alimentaires. Ce n'est pas sur la quantité absolue de ces principes nutritifs qu'il faut se fonder pour déterminer la valeur relative de l'aliment, encore moins sur la quantité absolue ou relative d'azote qu'il peut contenir, ni même, comme l'a fait Payen, sur le rapport qui existe dans cet aliment entre la quantité d'azote et celle de carbone augmentée de l'hydrogène combustible.

Cette manière de juger de la valeur absolue d'un aliment est fondée sur trois erreurs : la première, que les principes nutritifs azotés sont seuls plastiques ; la seconde, que le poids de la matière protéique est proportionnel à la quantité d'azote, et que celle-ci peut donc servir à la mesurer ; la troisième, que le poids du carbone, et même du carbone augmenté de l'hydrogène combustible, est proportionnel à la chaleur que dégage l'aliment en se brûlant dans l'économie, et peut, par conséquent, servir à mesurer la qualité calorifiante ou, comme on dit quelquefois, respiratoire de l'animal.

Ces exemples suffiront pour montrer avec quel sérieux esprit de critique est entreprise l'étude si importante de l'alimentation; il nous suffira également, pour donner une idée des points de vue si divers sous lesquels est envisagée cette question, ainsi que celle du rationnement, de ne citer que les principales conclusions qui résument chacun des chapitres consacrés à ces sujets:

Une alimentation ne peut être fondée sur l'emploi exclusif d'un seul principe alimentaire; la nature de l'alimentation doit varier avec les climats (effets du régime trop animalisé, du régime trop végétal, etc.)

Les questions industrielles et pratiques ont aussi reçu de justes développements; on lira avec intérêt le chapitre considérable consacré à la *panification*, et où se trouve décrit le nouveau procédé de panification, dit *procédé de Dauglish*, mis en pratique à Londres pour fabriquer 150,000 kilogrammes de pain par jour, grâce à la malaxation mécanique de la pâte avec de l'eau chargée d'acide carbonique à 8 atmosphères de pression.

Enfin, l'hygiène retrouve tous les développements qui lui sont dus à propos de l'étude des altérations des aliments, de la *trichine*, du *cysticerque*, de l'*oïdium aurantiacum* du blé, etc.

Nous ne pouvons nous arrêter à signaler toutes les questions importantes qui sont soulevées à propos de l'étude des eaux; signalons seulement le chapitre consacré aux eaux chargées de matières organiques considérées dans leurs rapports avec la propagation des épidémies cholériques, à l'analyse des eaux potables, et particulièrement à leur *analyse immédiate*, à leur *essai*, etc., etc.

Ces conditions générales du milieu extérieur doivent encore être étudiées dans certaines circonstances spéciales, dans lesquelles l'homme vivant en société ou se livrant à certains travaux spéciaux change artificiellement, le plus souvent d'une manière peu avantageuse, la composition chimique des *circumfusa* et de l'air en particulier; aussi M. Gautier a-t-il donné une série d'intéressants chapitres à l'étude de l'*air confiné* et des *atmosphères professionnelles* émanations et poussières animales (auxquelles sont soumis les tanneurs, teinturiers, les ouvriers en laines, etc.), les émanations et poussières végétales (ouvriers des manufactures de tabac, cardeurs, peigneurs, fileurs, etc.), les vapeurs et poussières minérales (ouvriers des diverses industries chimiques), tout est passé en revue avec de nombreuses indications qui, à côté du mal, montrent les moyens de le combattre, et, ce qui vaut mieux encore, de le prévenir.

Nous arrivons à la partie la plus intéressante de l'ouvrage, à la chimie physiologique proprement dite, à la chimie des tissus et des liquides organiques; mais ici l'analyse devient plus difficile; dans cette science née à peine d'hier, comment indiquer, en quelques mots, les progrès accomplis? Comment caractériser les efforts de tant d'infatigables chercheurs sur un terrain qui a résisté si longtemps et résiste encore aux plus persévérantes tentatives de défrichement? ne pouvant entrer ici dans l'examen des détails, même les plus importants, nous nous contenterons d'indiquer d'abord l'esprit qui a guidé l'auteur dans l'exposé de ces difficiles questions.

Nous ne sommes plus à l'époque où le chimiste pouvait se contenter de jeter dans son alambic un cerveau, un muscle, une glande, un organe quelconque enfin, et de déterminer les principes médiats ou immédiats qu'il parvenait à extraire de cette masse complexe, pour en déterminer la composition et les propriétés. Un organe, un tissu même ne sont pas des substances homogènes; chacun des éléments histologiques qui les composent a sa constitution, ses propriétés, sa *composition* propres. Le microscope nous révèle cette complexité. Il permet au chimiste de faire le premier pas dans l'étude de cet organisme compliqué, et devient ainsi, pour lui, un puissant auxiliaire, en lui donnant une idée précieuse de la composition du tissu et souvent de la méthode à employer pour en séparer les divers éléments ou les divers principes. Aussi M. Gautier a-t-il eu l'heureuse idée, devant étudier ces éléments et ces principes, de faire précéder leur analyse chimique d'un rapide exposé des connaissances que le microscope nous a révélées à leur sujet. Il a ainsi compris et mis en pratique l'esprit de la biologie moderne pour laquelle reconnaître les éléments histologiques, les séparer, isoler les divers principes immédiats qui les composent, analyser et définir enfin

séparément les propriétés de ces espèces chimiques, telles doivent être les phases successives de l'étude méthodique de tout tissu.

Ce n'est pas à dire qu'entraîné dans cette chimie des infiniment petits, c'est-à-dire des éléments microscopiques des tissus, l'auteur néglige les grandes questions de chimie organique : le lecteur, pour se convaincre du contraire, n'aura qu'à se reporter aux chapitres considérables consacrés aux *matières minérales* qui entrent dans la constitution des corps organisés, aux substances ternaires, aux substances quaternaires, et enfin aux substances quaternaires protéiques ou albuminoïdes. La nature intime de ces dernières substances est encore fort obscure, il faut l'avouer, mais tout permet d'entrevoir un temps prochain où la chimie de ces composés recevra une aussi éclatante lumière que celle jetée par Chevreul, au commencement de ce siècle, sur la composition des corps gras.

M. Gautier entre franchement dans la voie du progrès, et les travaux importants qu'il a, dans ces derniers temps, communiqués à l'Académie des sciences montrent qu'il saura ne pas être l'un des derniers à apporter la solution d'un des plus importants problèmes de la chimie physiologique.

Comme questions de détail, et entre autres parties originales, nous ne saurions passer sous silence les pages importantes où se trouve exposée l'étude de la *coagulation du sang*; après avoir résumé les travaux de Denis (de Commercy) et de Schmidt, l'auteur arrive à exposer sa propre théorie; pour lui, la coagulation du sang est due à une réaction produite par la *paraglobuline* exsudée du globule rouge : tout ce qui peut faire extravaser la paraglobuline ou diminuer la vitalité du globule hâte, en effet, la coagulation du sang; de là, la coagulation plus rapide du sang par le battage, par son exposition à l'air, par sa congélation. Tout ce qui entravera l'exsudation des globules ou qui permettra au sang de conserver plus longtemps sa vitalité entravera aussi la coagulation : de là l'action des sels neutres, du sucre, qui rendent le plasma plus dense, de l'acide carbonique, qui empêche la rapidité des oxydations, l'influence de la séparation des globules qui rend le plasma plus difficilement coagulable, et celle de la résistance vitale du sujet, qui coïncide toujours avec un sang dont le caillot se forme difficilement.

Nous voudrions encore signaler les développements consacrés à l'étude de la *matière colorante* du globule rouge et de ses dérivés; dans le but de faire disparaître une fois pour toutes les nombreuses causes d'embarras amenées par la variété des noms qu'emploient les auteurs pour désigner, chacun à leur point de vue, ces diverses substances, M. Gautier a pris soin d'établir une précieuse synonymie qui évitera bien des recherches et bien des confusions aux physiologistes égarés dans l'analyse des travaux étrangers, et surtout des travaux de nos voisins d'outre-Rhin.

Mais nous avons hâte d'arriver à la partie qui traite des grands phénomènes physiologiques et, parmi ceux-ci, du phénomène qui a été considéré de tout temps comme le plus important des actes d'échange entre l'organisme et le milieu extérieur : nous voulons parler de la *respiration*, et par là nous n'entendons pas seulement la respiration pulmonaire, mais encore la *perspiration cutanée*. Parmi les travaux les plus récents et les plus curieux à ce sujet, il faut certainement citer les recherches de Pettenkofer et de Voït sur la respiration et la perspiration pendant le jour et pendant la nuit; aussi M. Gautier leur a-t-il attribué les développements qui leur étaient dus. Il résulte de ces recherches que pendant le jour, même quand le sujet est au repos complet, la quantité d'acide carbonique exhalé est au moins deux fois plus grande que la quantité d'oxygène absorbé, que cette proportion augmente encore par le travail, et que pendant la nuit, au contraire, elle s'établit en sens inverse, la quantité d'oxygène absorbé dépassant alors très-notablement celle de l'acide carbonique. Ainsi, il y a pendant le sommeil, c'est-à-dire pendant le repos musculaire, *accumulation de l'oxygène dans l'organisme*. Ces résultats, obtenus chez l'homme, ont été également vérifiés chez les animaux par Henneberg.

Vient ensuite l'étude des variations de la respiration, selon l'état de *repos* ou d'*activité cérébrale*, selon l'alimentation et le régime, selon le milieu respiré. C'est ici que se trouvent placées les belles recherches de P. Bert sur l'influence que les *modifications de la pression barométrique exercent sur les phénomènes de la vie.*

Nous voudrions encore suivre l'auteur dans les chapitres qui traitent de la *substance nerveuse* et où sont mises en parallèle les compositions de la *cérébrote* de Couerbe, du *protagon* de Liebreicht et de la *lécithine* de Gobley. Mais nous avons déjà dépassé les limites d'une simple analyse, et nous ne pouvons plus que feuilleter la seconde partie du tome II, en signalant au lecteur, dans les 300 pages consacrées à la *chimie appliquée à la pathologie*, les chapitres qui traitent : du *sang pendant les maladies; des urines pathologiques; des sueurs morbides; des exsudats pathologiques*, et enfin des *altérations et dégénérescences des tissus.*

Cette dernière partie de la tâche était sans doute la plus difficile. L'état actuel de la science, à part quelques questions qui sont relativement bien élucidées, comme l'étude des urines morbides, ne permet pas encore de tracer un tableau général des altérations correspondantes des tissus et des humeurs ; mais, du moins, il est facile d'entrevoir les immenses services que la chimie pourra rendre à la physiologie pathologique à mesure que des recherches plus nombreuses lui permettront d'accumuler un nombre suffisant de documents précis et d'observations bien liées entre elles.

Nous terminerons, du reste, par les lignes suivantes dans lesquelles l'auteur indique lui-même l'esprit de doute et de saine critique qui l'a guidé dans l'exposé de la chimie appliquée à la pathologie : « J'ai, dit-il, réuni dans cette troisième partie un grand nombre de documents ayant tous la prétention, suivant leurs auteurs, d'être la traduction des faits et l'expression de la vérité. J'ai tâché, parmi les résultats déjà publiés, de faire le choix judicieux qui m'était indiqué par la rectitude des méthodes suivies. Mais on se gardera d'oublier, surtout à propos de cet exposé de nos connaissances de chimie pathologique, cette parole de Strambio : « *Il dubbio è la bandiera delle scienze che progrediscono* » : le doute est le drapeau des sciences qui progressent. » MATHIAS DUVAL.

Traité d'analyse chimique, à l'aide de liqueurs titrées; par le docteur FRÉDÉRIC MOHR, professeur à l'université de Bonn, à l'usage des chimistes, des médecins, des pharmaciens, des fabricants de produits chimiques, des métallurgistes, des agronomes, etc., etc. — Deuxième édition française, traduite de l'allemand sur la quatrième édition, très-augmentée; par M. C. FORTHOMME, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Nancy. — 1 fort volume in-8° de 900 pages, avec 163 gravures dans le texte. — Prix : 15 francs. — Librairie F. SAVY, 24, rue Hautefeuille, à Paris.

Éléments de toxicologie et de médecine légale, appliqués à l'empoisonnement ; par M. A. RABUTEAU.

Ce nouvel ouvrage de l'auteur, conçu sur le même plan, est le complément indispensable du précédent. Paru seulement vers la fin de 1873, il est déjà en partie épuisé, et cependant la nature des matières qu'il traite n'en rend pas le besoin aussi pressant aux médecins.

Les *Éléments de toxicologie* forment un volume in-12, de 918 pages, dont le prix est de 10 francs. Attendons-nous à voir la prochaine édition conforme, pour le format et le nombre de matières, à celui des *Éléments de thérapeutique.* — En vente chez le même éditeur.

Dictionnaire de chimie pure et appliquée, etc. ; par M. AD. WURTZ.

Le 18e fascicule qui vient de paraître, contenant les feuilles 77 à 86 du deuxième volume nous conduit depuis l'article *Protocatéchique* (acide) jusqu'à l'article *Rue* (essence), en passant par les articles *Purpurine, Putréfaction, Pyrogénés* (produits), *Quinine, Quinone, Radicaux, Résorcine, Respiration, Rhodium, Rubidium,* etc.

Les articles principaux sont signés, comme d'habitude, par MM. E. Grimaux, Ed. Willm, A. Gautier. M. E. Caventou a fait, comme on devait s'y attendre, l'article Quinquinas, Quinine, et Sulfate de quinine (Pelletier et Caventou *invenerunt*, comme on lisait autrefois sur les étiquettes du papa). M. Ad. Wurtz a signé l'article Respiration. Enfin cette livraison est bonne.

Traité complet de l'acide phénique appliqué à la médecine ; par M. le docteur DÉCLAT. — 2e édition. 1 gros vol. in-12, de 1,070 pages. — Prix : 7 francs.

Cet ouvrage, le plus complet que l'on ait écrit sur ce précieux médicament, auquel M. Dé-

clat a consacré dix années d'études et d'observations cliniques, est destiné à un grand succès et nous doutons qu'il puisse y être ajouté beaucoup de faits nouveaux.

Pour donner une idée de tous les matériaux que renferme ce livre, il faudrait en reproduire la table, raisonnée et très-bien faite, qui le termine et qui ne forme pas moins de 8 pages.

Nous ne pouvons qu'engager les médecins à se procurer cette seconde édition. Le prix en est très-bas et à la portée de toutes les bourses, et l'utilité d'un pareil Traité, le seul qui existe sur ce sujet, ne sera contestée par personne.

En vente chez M. Lemerre, libraire-éditeur, passage Choiseul, 27 et 29, à Paris.

Traité pratique des maladies des reins; par M. S. Rosenstein, professeur de clinique médicale à Grœningue. Traduit de l'allemand sur la 2e édition ; par MM. les docteurs E. Bottentuit et F. Labadie-Lagrave. — 1 vol. in-8°, de 645 pages. — Prix : 10 fr. Chez M. Adrien Delahaye, place de l'École-de-Médecine.

C'est une bonne chose, selon nous, que de faire connaître en France les bons livres de la science étrangère, et on doit toujours savoir gré aux érudits qui sont initiés aux langues étrangères de nous doter de ces nouvelles richesses. C'est ce que nos rivaux font pour nos livres, et ils s'en sont si bien trouvés qu'ils nous passent aujourd'hui.

Le Traité du docteur Rosenstein est un bon livre et sera étudié en France avec fruit.

Des remerciements aussi aux éditeurs qui mettent leurs capitaux dans ces bonnes publications.

Dictionnaire des altérations et falsifications des substances alimentaires médicamenteuses et commerciales avec l'indication des moyens de les reconnaître; par M. A. Chevallier, professeur à l'École supérieure de Pharmacie, etc., etc., et Ernest Baudrimont, docteur ès sciences, professeur à l'École supérieure de pharmacie, pharmacien en chef de l'hôpital Sainte-Eugénie (1).

Cette 4e édition, à laquelle M. E. Baudrimont concourt pour la première fois sur la prière que lui en a faite M. Chevallier, est terminée aujourd'hui.

M. Ernest Baudrimont s'est acquitté des améliorations à apporter au livre primitif de M. Chevallier avec un zèle, une conscience et un savoir tels que notre pays possède aujourd'hui le livre le plus commode et le plus utile qu'il soit possible de faire pour les personnes auxquelles il est consacré.

Traité des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille; par P. Bolley et E. Kopp, professeurs de chimie industrielle à l'École polytechnique de Zurich. Traduit de l'allemand et augmenté des travaux les plus récents par le docteur L. Gautier. — Paris, 1874. — 1 vol. grand in-8° de 450 pages, avec 26 belles gravures dans le texte. — Chez Savy, éditeur, 24, rue Hautefeuille. — Prix : 10 francs.

(1) Un volume grand in-8°, de plus de 1200 pages, avec de nombreuses figures et des tableaux intercalés dans le texte. — Prix, broché : 18 fr. — En vente chez M. P. Asselin, successeur de Béchet et Labé, place de l'École-de-Médecine, à Paris.

M. Alfred Naquet, ex-agrégé à la Faculté de médecine de Paris, qui, depuis longtemps, n'avait pu nous donner de *comptes-rendus des travaux chimiques,* reprend, à partir de notre prochain numéro, sa collaboration au *Moniteur scientifique.* Sa première Revue, que nous avons eu mains, nous arrive trop tard pour la publier cette fois-ci. Dr Q.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

51155 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE. 193

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

399e Livraison. MARS. Année 1875.

SOMMAIRE.

Pages

Etudes rétrospectives sur Liebig 195

I. — La carrière scientifique de Liebig; par M. H. Kolbe....... 195

II. — Les travaux de Liebig au point de vue de l'agriculture; par M. le professeur Stehmann....... 207

III. — Les travaux de Liebig au point de vue de la chimie animale; par M. Neubauer....... 215

Comptes-rendus des mémoires publiés dans le Bulletin de la Société chimique de Berlin; par M. F. Reverdin....... 223

Sur une nouvelle propriété de la glycérine : par M. Godeffroy. — Sur le nitrobenzol et la nitrosonaphtaline; par M. Bæyes. — Sur la différence entre les points d'ébullition des combinaisons du diphényle et du diphénylène; par M. C. Græbe. — Réduction du benzophénone; par M. W. Stœdel. — Sur l'éthyltoluène; par MM. P. Jannasch et A. Dieckmann. — Synthèse du méta-éthyltoluène; par M. E. Wroblevsky. — Sur les acides nitroliques et leurs isomères; par MM. Meyer et Locher. — Sur un nouveau mode de préparation de l'acide éthylnitrolique; par les mêmes. — Sur les pseudonitrols; par les mêmes. — Diagnose des alcalis primaires, secondaires et tertiaires; par les mêmes. — Synthèse directe de l'anthraquinone; par M. J. Piccard... 223

Nouvelles communications sur les propriétés de l'acide salicylique; par M. H. Kolbe....... 233

Préparation de l'acide paraoxybenzoïque chimiquement pur par transformation de l'acide salicylique; par M. H. Ost....... 240

De l'action antifermentescible de l'acide salicylique; par M. C. Neubauer....... 241

Comptes-rendus des progrès chimiques; par M. Alfred Naquet....... 246

Produits de l'action de l'urée sur l'acide pyruvique. Synthèse d'uréides condensées, de composés homologues des dérivés de l'acide urique, et de l'acide parabanique; par M. Grimaux. — Sur le méthyl-hexyl-carbinol; par M. C. Schorlemmer. — Sur une nouvelle fonction chimique, les carbonyles, et sur la véritable fonction du camphre ordinaire; par M. Berthelot. — Recherches sur les matières albuminoïdes; par M. P. Schutzenberger....... 246

De la décomposition de la liqueur de Fehling. — Dosage du glucose en présence du sucre; par MM. Champion et H. Pellet....... 263

Des encres d'aniline; par M. C.-H. Viedt (de Brunswick)....... 266

Manière de reconnaître les matières colorantes de la houille; par M. H. Goldschmidt....... 268

Pages.
Fabrication industrielle de l'iodure de potassium................ 269
Académie des sciences.. 270
Séance du 25 Janvier. — Note relative aux pertes du Haut-Doubs; par M. H. Résal. — Sur les substances minérales contenues dans le jus de betteraves et sur la potasse qu'on en extrait; par M. E. Peligot. — Phosphorescence des invertébrés marins; par M. Quatrefages. — M. Daubrée et S. M. Don Pédro. — De la flamme du soufre et des diverses lumières utilisables en photographie: par MM. Alf. Riche et Ch. Bardy. — Lettre de M. Lockyer concernant les préparatifs pour l'observation de la prochaine éclipse totale du soleil. — Dosage de l'ammoniaque atmosphérique; par Schlœsing. — Sur la présence du cuivre dans l'organisme; par MM. Bergeron et L'Hôte. — Sur l'invasion des sauterelles en Algérie, etc., etc.................... 270
Séance du 1er Février. — Sur la valeur des observations individuelles dans le passage de Vénus; par M. Le Verrier. — Élection de M. Charles Deville pour la chaire du Collége de France. — Reproduction artificielle de la monazite et de la xénotine; par M. Radominski. — Sur la pulvérisation des engrais et sur les meilleurs moyens d'accroître la fertilité des terres; par M. Ménier. — Expériences concluantes de M. Rohart dans les Charentes contre le Phylloxera. — Sur le fer hydrogéné; par M. Cailletet. — Sur l'amélioration de la qualité de la betterave; par M. Ch. Violette. — Sur un document relatif à Salomon de Caus, etc., etc................ 278
Séance du 8 Février. — Lettre de M. Janssen sur ses observations relatives au passage de Vénus. — Note de M. Chevreul à propos de la communication de M. Ménier. — Nos citations de l'ouvrage de Changeux. — Sur une nouvelle balance de M. Mandeleef; présentée par M. Salleroy. — M. Boutin, délégué de l'Académie. — Note relative à l'action de l'hydrate de baryte sur certains composés minéraux et organiques contenus dans les produits de la betterave; par M. Ch. Lagrange. — Sur les betteraves dites *racineuses*, par M. Ch. Violette. — L'artillerie austro-hongroise, etc., etc.. 281
Séance du 15 Février. — Présentation, par M. Faye, de la *Connaissance des temps*. Ses améliorations dues à M. Lœvy. — Nouveau mémoire de M. Becquerel sur les forces électro-capillaires. — Sur les notes défectueuses des instruments à archet; par M. A. Dien. — Sur la présence et la formation des vibrions dans le pus des abcès; par M. A. Bergeron. — M. Pasteur et l'Académie de médecine au sujet de ce mémoire. — La religion, la science et l'abbé Moigno........................ 281
Correspondance... 284
Lettre de M. Ch. Blondeau au sujet de la présentation faite à l'Académie de médecine. — Lettre de M. Favre, directeur de l'usine de Porquerolles. — M. Stanislas Meunier et la Société impériale des naturalistes de Moscou........................ 284
Publications nouvelles.. 286

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Annuaire pour l'an 1875, publié par le Bureau des Longitudes. Avec des notices scientifiques. — 1 vol. in-18 de 528 pages. — Prix : 1 fr. 50 c. — Chez Gauthier-Villars.

Ce volume, d'une utilité incontestable, contient cette année, ce qui le rendra précieux, une notice de M. Faye : *La défense de la loi des tempêtes.*

Annuaire météorologique et agricole de l'Observatoire de Montsouris, pour l'an 1875.

On lira surtout, dans ce charmant volume, le Rapport au ministre sur les travaux de ce nouvel observatoire, pendant l'année 1873-1874. Ce rapport est de M. Marié-Davy, le savant auteur du bel ouvrage publié chez Masson : *Les mouvements de l'atmosphère et des mers considérés au point de vue de la prévision des temps.*

ÉTUDES RÉTROSPECTIVES SUR LIEBIG (1).

Traduites de l'allemand pour le *Moniteur scientifique* par M. Aug. Guerout

I.
La carrière scientifique de Liebig.

Par H. Kolbe.

Justus Liebig naquit, le 12 mai 1803, à Darmstadt, où son père avait une fabrique de produits chimiques et de matières tinctoriales. Les essais chimiques que, dès son jeune âge, il voyait exécuter à son père excitèrent sans doute son intérêt et contribuèrent à lui faire diriger ses études vers la chimie. Alors même qu'il était encore au collége et dans les classes inférieures, il avait déjà acquis dans cette science une certaine somme de connaissances pratiques, et ses expériences de chimie absorbaient tellement ses idées pendant les heures de classe que bien souvent il fut puni pour défaut d'attention. Il faisait peu de progrès, et ses maîtres et ses camarades le considéraient comme un mauvais élève. Son professeur lui ayant un jour demandé à quoi il serait bon plus tard, il répondit qu'il voulait être chimiste, et cette réponse ne contribua pas à donner de lui une meilleure opinion : on raconte qu'elle fut accueillie par un rire général.

Le jeune Liebig, qui passait pour un rêveur, savait bien, lui, dans quelle partie il pouvait produire quelque chose; et lorsqu'à quatorze ans il déclarait vouloir être chimiste, ce n'était pas chez lui une fantaisie d'un moment, mais, au contraire, une idée bien arrêtée.

A cette époque où les universités et autres établissements d'instruction ne possédaient aucun laboratoire d'enseignement, le seul moyen d'acquérir des connaissances en chimie était d'entrer comme élève dans une pharmacie. Déterminé à devenir chimiste, Liebig suivit la voie bien épineuse qui était alors la seule possible, et à l'âge de quinze ans il se plaça comme apprenti chez un pharmacien d'Heppenheim (Bergstrasse). Cependant il n'avait pas grand goût aux travaux auxquels on l'occupait; d'un autre côté, son patron ne voyait pas avec plaisir le jeune élève se livrer, pour son propre compte, à des expériences de chimie, et l'une de ces expériences, la préparation du fulminate d'argent, s'étant terminée par une violente explosion, cet accident mit fin à ses études pharmaceutiques à peine commencées.

Rentré dans la maison paternelle à Darmstadt, Liebig y continua ses recherches sur le fulminate d'argent, et eut le bonheur d'attirer l'attention et d'exciter l'intérêt du souverain de ce pays, Ludwig Ier. Ce prince, en lui donnant des secours pécuniaires, lui permit de suivre les cours de l'université de Bonn, où Kastner professait la chimie. Ce dernier ayant bientôt quitté Bonn pour se rendre à Erlangen, Liebig l'y suivit et eut là l'occasion de reprendre ses expériences favorites sur le fulminate d'argent, expériences dont les résultats firent plus tard le sujet de sa première publication.

C'est à Erlangen qu'il fit la connaissance de quelques hommes qui devinrent un jour célèbres et qui exercèrent sur sa destinée une certaine influence. Parmi eux, nous devons citer Von Platen, avec lequel il entretint longtemps une correspondance amicale. Il fut aussi fortement impressionné par les leçons de Schelling sur la métaphysique, et ce fut au point que, pendant longtemps, il négligea pour cette science ses études de chimie; plus tard, il le regretta amèrement. Voici comment il parle de ce temps d'égarement dans une brochure publiée vingt ans après sur l'*Étude des sciences naturelles* (Braunschweig, 1840) :

« Moi-même j'ai passé une partie de mon temps d'études dans une université où le plus grand philosophe et métaphysicien du siècle excitait l'étonnement et l'émulation de la jeunesse studieuse. Était-il possible de se défendre de cet entraînement? Moi aussi, je me laissai séduire, et je consacrai deux précieuses années de ma vie à une science si riche en mots

(1) Voir les précédents articles de M. Hofmann, juin 1873, p. 467; de M. J. Volhard, *ibid.*, p. 471.

et en hypothèses, si pauvre en vrai savoir et en études sérieuses. Je ne puis dépeindre ma frayeur et mon épouvante lorsque, éveillé enfin de cette ivresse, je repris possession de moi-même. Combien d'hommes studieux et pleins de talent vis-je alors se laisser aller à ce vertige! Combien depuis en ai-je entendu se plaindre d'avoir ainsi complétement manqué leur carrière! »

Lorsque Liebig, comme il le dit, s'éveilla de cette ivresse, lorsqu'il vit bien que ce n'est pas le métaphysicien ou le philosophe qui est appelé à expliquer les phénomènes de la nature et à rechercher les lois qui les régissent, lorsqu'il fut convaincu qu'il faut avant tout être naturaliste et avoir étudié expérimentalement les phénomènes naturels pour pouvoir philosopher sur leurs lois, alors il fut, paraît-il, dégoûté du séjour d'Erlangen, et il prit, pour continuer ses études, le chemin que prenaient alors et que prirent encore pendant un certain nombre d'années la plupart des jeunes savants allemands animés du feu sacré de la science : il se rendit à Paris.

Ce n'était pas à cette époque pour la jeunesse allemande, comme ce le fut vingt ans plus tard, une affaire de mode que d'aller étudier à Paris. Paris était alors réellement la métropole des sciences naturelles, et offrait spécialement aux jeunes chimistes des avantages qu'ils ne pouvaient trouver nulle part ailleurs et auprès desquels l'Allemagne n'avait même rien d'approchant. A Lavoisier, Guyton de Morveau, Fourcroy et Berthollet, qui avaient, à la fin du siècle précédent, jeté une si vive lumière sur la chimie, succédaient, vers 1820, Proust, Chevreul, Vauquelin, Gay-Lussac, Thenard et Dulong.

C'est la renommée de ces trois derniers chimistes qui attirait surtout Liebig, et le détermina, en 1822, à diriger ses pas vers Paris. Il s'y rencontra avec d'autres chimistes allemands, Runge, Mitscherlich et H. Rose, que l'amour de la science y avait également conduits.

Liebig eut le bonheur d'être admis dans le laboratoire de Thenard, et il put y continuer ses recherches sur le fulminate d'argent. Ce travail, par un heureux hasard, lui fit faire la connaissance et lui acquit l'amitié d'Alexandre de Humboldt, qui exerça plus tard une si puissante influence sur sa carrière scientifique.

Dans la dédicace de l'ouvrage qu'il publia en 1840 sur les *Applications de la chimie à l'agriculture et à la physiologie*, Liebig, s'adressant à Alexandre de Humboldt, s'exprime ainsi au sujet de cette rencontre :

« Durant mon séjour à Paris, pendant l'été de 1823, j'eus l'occasion de présenter à l'Académie royale des sciences un mémoire sur l'analyse des fulminates d'argent et de mercure de Howard; c'était mon premier travail. A la fin de la séance du 28 juillet, pendant que j'étais occupé à empaqueter mes produits, je vis s'approcher de moi un des membres de l'Académie; il engagea la conversation avec moi; il sut, avec la plus grande bienveillance, s'enquérir de l'objet de mes études, s'informer de mes occupations et de mes projets, et nous nous séparâmes sans que, par ignorance et timidité, j'eusse osé demander qui avait eu la bonté de s'intéresser à moi.

« Cet entretien a été le point de départ de ma carrière; je venais de conquérir mon plus puissant protecteur et mon meilleur ami.

« Vous veniez d'arriver la veille d'un voyage en Italie, et personne n'était averti de votre présence.

« Inconnu, sans recommandations dans une ville où l'affluence de tant d'hommes de toutes les parties du monde ne permet qu'à un petit nombre d'approcher des sommités scientifiques, je serais, comme beaucoup d'autres, resté perdu dans la foule, et peut-être n'en serais-je jamais sorti; mais ce danger fut complétement détourné par cette entrevue.

« A partir de ce jour, les portes de tous les établissements et de tous les laboratoires me furent ouvertes; le vif intérêt que vous me portiez me valut l'amitié et l'affection de mes chers maîtres Gay-Lussac, Dulong et Thenard. Votre confiance m'a ouvert la voie vers cette sphère d'activité que depuis seize ans je m'efforce de remplir dignement. »

Le vœu le plus cher de Liebig était d'être admis dans le laboratoire de Gay-Lussac, le plus grand génie des chimistes français, et qui alors était dans tout l'éclat de sa gloire. Mais Gay-Lussac n'avait pas, à proprement parler, de laboratoire d'enseignement et il ne prenait

pas d'élèves. La recommandation de Humboldt ouvrit à Liebig la porte de ce sanctuaire chimique; Gay-Lussac lui permit de travailler avec lui dans son laboratoire particulier, et lorsque, l'année suivante, Liebig, après avoir accru son bagage scientifique au delà de ses espérances, quitta Paris pour retourner dans sa patrie, son maître était devenu pour lui un véritable ami.

Nous ne savons pas en quels termes Gay-Lussac parla alors de Liebig à Humboldt; mais, ce qui est certain, c'est que c'est encore Humboldt qui, sur les rapports de Gay-Lussac et d'après la bonne opinion qu'il avait lui-même du jeune chimiste, le recommanda si chaudement au grand-duc Ludwig I^{er}, que celui-ci, de sa propre autorité, le nomma, à l'âge de vingt et un ans, professeur extraordinaire de chimie à Giessen; deux ans plus tard, il fut nommé professeur ordinaire.

Dans un séjour qu'il fit dans sa ville natale, immédiatement après sa nomination, il fit la connaissance d'Henriette Moldenhauer, qu'il épousa deux ans après, en mai 1826, et avec laquelle il vécut, pendant quarante-sept ans, dans la plus parfaite union.

Liebig commença donc à Giessen cette carrière scientifique si bien remplie. Il serait difficile de dire à quel titre il avait le plus de mérite, comme professeur ou comme observateur. Beaucoup d'hommes capables ont enseigné la chimie avant Liebig, en même temps que lui et même après lui, mais personne n'a jamais autant excellé dans l'enseignement de cette science.

Depuis quarante ans, la chimie est de plus en plus considérée, non-seulement parce qu'elle constitue une des branches les plus importantes et les plus intéressantes de la philosophie naturelle, mais encore à cause des nombreuses applications qu'on en a faites à l'industrie. Il n'en était pas ainsi dès le commencement. Ses adeptes ont eu, surtout dans les universités allemandes, à combattre de nombreux préjugés contre cette jeune science qui essayait ainsi de s'imposer hardiment, et ce n'est que peu à peu qu'on est arrivé à la considérer autant que les autres branches des sciences naturelles. Maintenant encore, on entend de temps en temps des philologues et des juristes dire que la chimie n'est pas une science, mais seulement l'art de faire des expériences.

Comment ceux qui, pendant leur séjour dans les universités, se bornent à étudier tout juste ce qui leur est nécessaire, pourraient-ils savoir que la chimie aborde, mais par des moyens plus nobles et en s'appuyant sur des bases plus solides, ces mêmes problèmes philosophiques que résolvait jadis si légèrement cette *philosophie naturelle* dont on faisait si grand cas?

Si aujourd'hui presque toutes les universités allemandes possèdent de vastes laboratoires d'enseignement élevés à grands frais, où des centaines d'étudiants, chimistes, physiologistes, médecins, pharmaciens, agriculteurs, etc., viennent chercher des connaissances pratiques en chimie, et qui prouvent qu'en Allemagne les chefs des différents États s'intéressent aux progrès de la chimie, c'est à Liebig que nous le devons.

Personne n'avait senti plus douloureusement que Liebig combien les universités manquaient des moyens et de l'organisation nécessaires pour l'étude de la chimie. Aussi lorsqu'en 1824 il prit possession de la chaire de Giessen, était-il bien déterminé à ne pas se contenter de faire un cours de chimie et à fonder, en outre, un laboratoire destiné à l'enseignement pratique de cette science, sans lequel on ne peut la connaître que superficiellement. . . . .

Ce projet était malheureusement plus facile à concevoir qu'à réaliser. Déjà, avant Liebig, plusieurs chimistes allemands avaient eu la même idée, mais les grandes difficultés qu'ils avaient rencontrées les avaient contraints d'y renoncer; il fallait toute l'énergie de Liebig, il fallait être, comme il l'était, persuadé qu'il avait en lui de quoi mener cette entreprise à bonne fin, pour vaincre les difficultés et arriver au but proposé.

On croit généralement qu'une fois nommé professeur par le grand-duc, sur la recommandation de Humboldt, Liebig vit toutes les portes ouvertes devant lui et qu'il eut tous les moyens nécessaires pour arriver à la grande renommée qu'il sut s'acquérir. Rien n'est plus erroné que cette opinion. Ainsi que cela arrive si souvent dans la vie des grands hommes,

Liebig a dû, avant de pouvoir agir utilement à Giessen, conquérir pied pour pied sa position.

Liebig avait été nommé professeur sans avoir étudié à Giessen et sans avoir conquis nulle part le grade de docteur. On avait créé pour lui une nouvelle chaire, une chaire de chimie, science qui, aux yeux de la plupart de ses collègues, n'en était pas une. Cela était inouï et ne s'était jamais vu dans l'histoire de l'université. Le jeune professeur fut donc considéré comme un intrus et un paria; on appela sa chaire une *chaire de favoritisme* (*favoritenwirthschaft*), et la clique ultramontaine qui dominait alors l'université et la domina encore longtemps après, alla jusqu'à lui reprocher son amitié avec le poète Platen et la correspondance intime qu'il entretenait avec lui.

Cette coterie, soutenue par un certain nombre de médiocrités scientifiques, par jalousie de la supériorité de Liebig, le poursuivit de sa haine et de son envie jusqu'au jour où il quitta Giessen et même longtemps après. Par suite des machinations de ce parti, plus fort par le nombre que par les capacités, l'homme à qui Giessen doit sa prospérité et sa renommée européenne, pendant les vingt-sept ans qu'il y remplit la place de professeur ordinaire, ne fut pas une seule fois élu recteur de l'université.

Au lieu d'un laboratoire, le gouvernement avait donné au jeune professeur quatre murs nus, sans lui fournir les moyens de faire les installations et de se procurer les appareils nécessaires. Liebig dut prendre sur ses propres ressources les sommes indispensables à cette organisation, et cela avec des appointements de 1,680 francs par an. Tout le mobilier de son laboratoire était sa propriété.

Personne ne le remercia d'avoir fait pour l'université et pour la science un sacrifice dont d'ailleurs aucun de ses collègues n'eût été capable. Il arriva même que, comme on ne comprenait pas un pareil désintéressement, on chercha à expliquer sa noble conduite par un motif égoïste, un motif d'intérêt personnel.

Enfin, après avoir passé à Giessen dix années, pendant lesquelles il s'était acquis une gloire européenne; après avoir vu rester sans résultat les tentatives qu'il avait faites pour obtenir du gouvernement l'agrandissement de son laboratoire devenu depuis longtemps trop étroit; après avoir vu sa santé affaiblie par l'excès de travail et les privations de nourriture, il fut contraint d'aller à Baden-Baden chercher le repos du corps et de l'esprit; c'est alors que toute patience l'abandonna et que le découragement s'empara de lui. Une lettre, qu'il écrivit de Baden-Baden au chancelier Linden, à Darmstadt, et dont la clarté ne laisse rien à désirer, montre bien quelles pensées l'agitaient alors, et son portrait, peint à cette époque par le peintre Engel, et qui fut plus tard reproduit par la lithographie, fournit une preuve frappante de l'état de souffrance dans lequel il se trouvait. Le gendre de Liebig, M. Carrière, a dernièrement communiqué cette lettre au *Journal d'Augsbourg;* il ne sera pas sans intérêt d'en citer ici quelques passages. Rien ne montrera mieux combien Liebig a souffert, et combien il a eu à lutter à Giessen pour arriver à vivre misérablement et à atteindre le but de ses recherches scientifiques.

Quelque temps avant d'écrire cette lettre, il avait demandé la construction d'une salle de cours afin de pouvoir agrandir le laboratoire; on avait considéré cette demande comme dictée par une raison d'intérêt personnel et on l'avait repoussée. C'est à cette circonstance que se rapporte le commencement de la lettre.

. . . .

« Il est vrai que cette réorganisation m'aurait procuré des avantages, mais ce n'est pas pour moi que je la demandais; les constructions seraient restées la propriété de l'université et auraient assuré à la chaire de chimie de Giessen le premier rang dans toute l'Allemagne. On doit consacrer de fortes sommes d'argent aux établissements d'une université, car on contribue ainsi à la rendre plus recherchée et plus considérée, mais il faut aussi exercer le contrôle le plus sévère sur l'emploi de cet argent. Ces sommes, on les a, mais on les prodigue de la façon la plus ridicule !

« J'ai besoin de savoir, sur quoi je puis compter à Giessen. Poussé à bout, je n'y re-

tournerai pas cet hiver, que j'obtienne ou non un congé. Je prendrai cette résolution, parce-qu'il n'y a à l'université personne qui soit plus maltraité que moi.

« Avec 1680 francs d'appointements, il est impossible de vivre à Giessen. Ainsi que quelques uns de mes collègues, j'avais il y a quatre ans obtenu une augmentation de traitement, on nous l'a supprimée. Vous (le chancelier Linden) m'avez assuré en souriant que la caisse de l'État est dépourvue de fonds et j'ai pu voir par là que vous n'avez jamais connu les soucis et le manque de nourriture.

« A partir de ce moment, j'ai cherché par un travail incessant à me créer une position indépendante; mes efforts ne sont pas restés sans résultat, mais ils ont épuisé mes forces et m'ont rendu impotent; et quand, aujourd'hui que je n'ai plus besoin des secours de l'État, je considère que quelques centaines de florins (1) auraient suffi pour me délivrer de mes soucis et qu'alors ma santé n'aurait pas souffert, il est triste pour moi de penser que ma position vous était connue.

« Dès l'abord les ressources de mon laboratoire ont été insuffisantes. Au lieu d'un laboratoire, on m'a donné quatre murs nus; pour ce qui est d'une allocation destinée à son installation et à l'achat des appareils, malgré ma requête, on n'y a même pas songé. J'ai eu besoin d'instruments et de produits et j'ai été forcé pour me les procurer de prélever chaque année sur mon traitement une somme de 6 à 800 francs. Outre le garçon de laboratoire qui est payé par l'État, il m'a fallu un préparateur auquel j'ai du donner de ma poche 672 francs par an. Soustrayez ces deux sommes de mes appointements, il ne reste pas même de quoi habiller mes enfants.

« De cette façon de fonder le laboratoire, il est résulté qu'il ne possède rien en propre ; car je puis prouver que c'est à moi qu'appartiennent les installations, les appareils, les produits, qui — je puis le dire sans rougir — ont fait du laboratoire de Giessen le premier laboratoire de l'Allemagne.....

« Mais c'est assez parler de moi, mon compte avec Giessen est réglé ; la voie que je veux suivre n'est pas celle des reptiles, bien qu'elle soit la plus facile, si elle est en même temps la plus sale. Ce que j'ai dit suffira pour justifier auprès du ministère et du prince la résolution que j'ai prise de ne pas faire de cours à Giessen cet hiver..... Si je suis en bonne santé, j'aurai assez de force pour fonder moi-même une sorte d'université consacrée à la science que j'enseigne. Si l'on ne me le permet pas et si l'on me donne mon congé, je me verrai ainsi à l'abri du reproche d'ingratitude envers ma patrie dont les ressources pouvaient m'aider à accomplir ma tâche. J'ai appris à supporter bien des injustices, bien des accusations fausses, mais un tel reproche eût été un fardeau trop lourd pour mes épaules. »

Ce que Liebig n'avait pu obtenir par les arguments les plus décisifs et les représentations les plus vives, cette lettre le lui fit rapidement accorder. Il fallut ce moyen extrême pour que le ministre accordât par crainte d'un scandale public ce qu'il ne refusait que par manque de bonne volonté et d'intelligence. Ce que l'on donna à Liebig était encore peu de chose, mais répondait amplement à ses modestes prétentions.

Cette lettre restera un document important pour l'histoire du développement de la chimie en Allemagne. Elle montre en effet combien à cette époque le gouvernement comprenait peu l'importance et l'utilité de la chimie, car alors, comme plus tard encore, le principe d'utilité était en grand honneur, non-seulement parmi les directeurs de l'université de Giessen, mais encore parmi ceux de la plupart des autres universités. Cette lettre met en outre en évidence ce fait surprenant qu'à une époque où le nom de Liebig n'était prononcé qu'avec respect et admiration bien au delà des frontières de l'Allemagne, le ministre siégeant à Darmstadt ne soupçonnait même pas ou ne voulait pas soupçonner l'importance et la grandeur de l'homme qui a le plus contribué à rendre célèbre à l'extérieur l'université de Giessen.

Les universités étaient considérées comme des établissements destinés à former les fonctionnaires de l'État. Comment le gouvernement aurait il protégé la chimie, science de décompositions (*sic*), science par conséquent dangereuse, à une époque surtout où l'on s'effor-

(1) Le florin vaut 2 fr. 10 c.

çait de reconnaître si sous l'étudiant et plus tard sous le professeur ne se cachait pas un démagogue dangereux pour le pouvoir? Comment aurait on accordé des fonds à la chimie qui n'était d'aucune utilité aux théologiens, aux philosophes, aux juristes et autres fonctionnaires de l'État, à une science dont tout au plus les médecins avaient besoin d'apprendre quelques bribes?

Depuis lors quarante ans se sont écoulés. Combien les choses se sont changées en ce court espace de temps ! La chimie qui jadis était la Cendrillon des universités, et que l'on regardait comme indigne d'être comparée aux autres sciences, est aujourd'hui devenue une puissance. Au lieu des quatre murs nus que l'on donna à Liebig pour en faire un laboratoire, on voit aujourd'hui dans la plupart des écoles de haut enseignement s'élever de magnifiques bâtiments destinés à la chimie, de vrais palais chimiques, comme on pourrait appeler les laboratoires de Leipzig, de Bonn et de Berlin, et c'est par centaines de mille francs que se comptent les dépenses faites par les gouvernements et consenties par les assemblées législatives pour la construction de ces édifices.

C'est dans ces établissements que les élèves et successeurs de Liebig, entourés de nombreux aides, et ayant à leur disposition des ressources telles que Liebig lui-même n'en a jamais possédé, enseignent la théorie et la pratique de la chimie d'après les méthodes mêmes de Liebig. Et pourtant, avec de tels établissements et de telles ressources, aucun de nous n'a encore obtenu des résultats comparables à ceux qu'il obtenait dans son petit laboratoire de Giessen.

C'est, comme nous l'avons déjà dit, à Liebig que les universités allemandes doivent de posséder ces laboratoires si bien organisés qui permettent à tous ceux qui désirent apprendre la chimie de se livrer à l'étude de cette science. Liebig a ouvert la voie, d'une part en fondant à Giessen le premier laboratoire d'enseignement et en montrant par le grand nombre d'élèves qui y affluèrent que le besoin se faisait sentir de fonder de pareils laboratoires, de l'autre en faisant voir combien la chimie peut être enseignée et apprise avec fruit et en prouvant que non-seulement les chimistes de profession, mais encore les industriels ont besoin d'en connaître les principes ; on croyait auparavant qu'il suffisait au fabricant de soude ou de matières colorantes, au savonnier, au métallurgiste, de connaître seulement la partie de la chimie nécessaire à son industrie.

Grâce à l'énergie et à l'activité de Liebig les industriels, en particulier les commerçants, et même les agriculteurs, qui restent toujours un peu en arrière, ont adopté cette opinion que leurs industries reposent la plupart sur des procédés chimiques, que les méthodes empiriques ne suffisent pas et que la routine ne peut pas lutter avec les procédés rationnels.

Il n'y a pas besoin d'être prophète pour prévoir que dans quarante ans la chimie et les sciences naturelles auront trouvé accès auprès de ceux qui aujourd'hui les rejettent le plus, auprès des théologiens.

Ceux qui gouverneront plus tard apprendront quels sont les détestables fruits de l'éducation spéciale ou plutôt incomplète de nos théologiens actuels. Ils verront que c'est à elle qu'est due cette réaction stupide qui depuis cinquante ans grossit tous les jours de plus en plus le troupeau des orthodoxes et des ultramontains, cette secte qui travaille sans cesse à l'abrutissement général et est même aujourd'hui en révolte contre les lois de l'État. Ils verront que le théologien ne doit pas chercher les preuves de l'existence de Dieu seulement dans le Livre des livres et avec l'aveuglement de la foi aux miracles, et confondre ainsi l'immatériel avec le matériel, mais qu'il lui faut aussi les chercher dans le Livre de la Nature. Ils verront que l'étude et la connaissance des merveilles de l'univers et de leurs lois, par lesquelles le Créateur se manifeste aux hommes d'une façon pour ainsi dire palpable, ne conduisent pas à l'athéisme, comme veulent le faire croire ces abrutisseurs de l'humanité, mais au contraire font apercevoir sous mille traits divers aux yeux du corps et de l'esprit la main bienfaisante et providentielle du Créateur.

C'est là ce que pensait Liebig. Il considérait la nature comme la première révélation de la divinité et il avait même pour cela été accusé d'hérésie et de matérialisme par un ultramontain, l'Évêque de Mayence.

Mais suivons de nouveau Liebig dans son laboratoire et voyons comment il est arrivé avant

tous les autres chimistes de son époque à créer si rapidement à Giessen une école de chimie dont la renommée a dépassé les frontières de l'Allemagne et même de l'Europe, et qui a attiré à elle tant d'élèves que bientôt son laboratoire s'est trouvé trop étroit.

Ce n'étaient pas les remarquables travaux scientifiques de Liebig qui lui attiraient tant de jeunes chimistes, venus de tous les points du globe, c'était bien plus sa manière d'enseigner et l'influence personnelle qu'il savait prendre sur ses élèves pour les faire progresser et les exciter d'une façon irrésistible.

Ennemi de l'enseignement mécanique et adversaire d'un savoir aride que n'aident pas le raisonnement et la pratique, Liebig savait mieux que personne amener ses élèves à réfléchir et leur enseigner à comprendre et à appliquer ce qu'il leur avait appris.

Liebig n'était pas un professenr dans le sens ordinaire du mot; extraordinairement fécond au point de vue scientifique et riche en idées sur la chimie, il en faisait part à ses élèves les plus avancés les engageait à les soumettre à l'épreuve de l'expérience et peu à peu les amenait à émettre eux mêmes des idées propres; il leur montrait ainsi la voie à suivre, et leur enseignait à résoudre par l'expérience les questions et les problèmes de la chimie.

Ajoutons à cela que, lorsque les recherches entreprises par ses élèves ne donnaient pas le résultat attendu et que ceux-ci commencaient à se décourager et étaient sur le point d'abandonner la partie, il possédait à un rare degré le don de les exciter, de ranimer leur ardeur et de leur faire reprendre sous une forme nouvelle leurs expériences infructueuses. Combien ont dû à ses encouragements d'obtenir finalement de magnifiques résultats qui sans cela eussent été perdus et qui causaient au maître et à l'élève d'autant plus de plaisir qu'il avait fallu lutter davantage pour y arriver.

Ainsi le laboratoire de Giessen était devenu une école fondamentale de chimie et donnait les meilleurs résultats, et aujourd'hui il y a en Allemagne peu d'universités dont les professeurs de chimie n'aient eux-mêmes étudié à Giessen ou n'aient eu pour maîtres des élèves de Liebig.

Les professeurs même occupant une chaire dans une université ne dédaignaient pas d'aller passer au moins quelques mois à Giessen pour se familiariser avec les méthodes expérimentales et le mode d'enseignement de Liebig.

Des gens prévenus et des envieux, et il n'en manquait pas, surtout parmi les médiocrités qui avaient en vain compté sur sa protection, ont souvent accusé Liebig de ne protéger que ses élèves, de n'aider qu'eux seuls à obtenir des places, et d'écarter, en les jugeant partialement, tous les autres. Combien ce reproche est faux et injuste, personne n'a plus que nous le droit et même le devoir de le déclarer. Nous n'avons pas eu le bonheur d'être l'élève de Liebig lui-même et cependant il nous a toujours, plus qu'aucun de ses élèves, comblé de preuves de sa bienveillance et de son amitié et n'a cessé de nous protéger et de veiller à notre avancement. Liebig estimait, aimait et protégeait tous ceux chez lesquels il avait reconnu un esprit sérieux et l'amour sincère de la science.

L'impulsion puissante que donna Liebig par la fondation du premier laboratoire d'enseignement et aussi par ses travaux et son activité n'a pas profité seulement à l'Allemagne, et ce n'est pas uniquement dans notre pays qu'elle a provoqué la création de nombreux établissements analogues; à l'étranger aussi, en Autriche, en Suisse, en Angleterre, en Amérique, en Italie, en Russie, en Danemark et en Suède, même en Grèce, en Espagne et en Portugal, on a vu s'élever des laboratoires construits sur le modèle de celui de Giessen. Dans un seul pays, celui où l'on a si souvent sur les lèvres le mot de mission civilisatrice, et dont le peuple se croit appelé à répandre la civilisation sur la surface du globe, en France seulement, il n'existe aujourd'hui, même à Paris, aucun laboratoire de chimie qui puisse soutenir la comparaison avec celui de la plus petite université allemande, et cependant, dans ce pays où l'on peut à peine aujourd'hui apprendre la chimie et où cette science va sans cesse en rétrogradant, au grand détriment surtout de l'industrie chimique, un Français qui, en outre, est d'origine allemande, a osé dire il n'y a pas longtemps : « La chimie est une science française ! »

La gloire du chimiste allemand Liebig a retenti partout; il n'y a qu'en France qu'elle n'a pas trouvé d'écho. Sa plus grande faute, aux yeux des Français, c'est qu'il n'était pas Fran-

çais (1). Dumas, pourtant, a donné une preuve singulière, mais frappante, du cas que l'on faisait, en France, des travaux de Liebig, en essayant, en 1841, de s'approprier, par un audacieux coup de main, les résultats de ses recherches sur les procédés de la nutrition des animaux; mais cette tentative ne réussit pas.

En Allemagne même, on a souvent méconnu ses travaux et contesté leur valeur. De même que tout réformateur qui poursuit son but avec désintéressement, et sans se laisser détourner, a d'abord à combattre les médiocrités qui, naturellement, craignent le talent et s'efforcent de le rabaisser à leur niveau, Liebig aussi rencontra des adversaires acharnés dans la foule, alors bien fournie, des bourgeois scientifiques, si l'on peut s'exprimer ainsi. Liebig ne refusa pas le combat : à la pointe de la plume et sous le poids d'une critique écrasante qui alors paraissait trop vive même à ses amis, mais qui, comme l'expérience le montra, n'était nullement hors de propos, il eut bientôt réduit ses adversaires au silence et mis hors d'état de lui nuire.

Mais ce n'est pas seulement contre les personnes qu'il combattait, c'est encore contre l'ignorance, qui fait tant de tort à la science, et contre l'égoïsme et les préjugés qu'il s'élevait, toutes les fois qu'il les rencontrait dans la poursuite de son but; peu lui importait qu'il s'agît d'éclairer le maître d'école ignorant ou l'homme d'État blasé.

La brochure qu'il écrivit sous l'impression de son découragement, et qu'il fit paraître en 1840 sous ce titre : *De l'état de la chimie en Prusse*, est connue bien en dehors du monde des chimistes; elle a été lue avec plaisir, non-seulement à Berlin, mais partout ailleurs. A cette époque, la Prusse, qui aimait tant à s'entendre appeler *la patrie de l'intelligence*, était gouvernée par une réunion d'hommes qui n'étaient pas assez intelligents pour comprendre l'importance de la chimie; on ne comprenait à Berlin ni la valeur de cette science par elle-même, ni son utilité pour la médecine, la physiologie, l'agriculture et l'industrie.

Liebig avait bien raison de dire que pour l'étude de la chimie la Prusse était en arrière sur les autres États allemands, même les plus petits. La preuve en est dans ce fait que des trois grands maîtres de la chimie en Allemagne, Liebig, Wœhler et Bunsen, aucun n'a acquis sa célébrité dans une université prussienne, et que la Prusse n'a pu s'attirer aucun d'entre eux.

Il est intéressant, au point de vue de l'histoire de cette époque, de comparer l'effet que fit cette brochure à Berlin avec celui que produisit à Vienne un pamphlet non moins vif sur l'état de la chimie en Autriche.

A Vienne, on vit que Liebig avait raison, et on s'empressa de lui offrir à lui-même une chaire de chimie dans la capitale de l'Autriche. Sur son refus, le gouvernement autrichien envoya à Giessen un certain nombre de jeunes chimistes avec mission de se former sous la direction de Liebig. La plupart d'entre eux obtinrent plus tard des places importantes et devinrent des hommes influents.

Il n'en fut pas de même à Berlin; les ignorants qui étaient au pouvoir, bien loin de faire des réformes, ne prirent même pas note des révélations de Liebig sur le triste état de la chimie en Prusse. Berlin et Bonn, les deux premières universités de ce pays, n'avaient pas de laboratoires : on ne leur en donna pas; jusqu'à ces dernières années, il ne fut pas possible d'y apprendre la chimie; pendant longtemps même il fut interdit aux étudiants prussiens d'aller étudier à Giessen, et on leur enleva ainsi la possibilité de suivre les leçons de Liebig. Si Muhler, le digne successeur de Raumer, s'est décidé enfin, il y a dix ans, à construire à grands frais, d'abord à Bonn, puis à Berlin, de grands établissements d'enseignement chimique, on sait bien qu'il ne l'a fait ni par intérêrêt pour la chimie, ni en raison de son importance, ni sous l'influence du jugement porté par Liebig sur la stagnation de l'intelligence en Prusse, mais qu'il y a été poussé et même forcé par de tout autres motifs.

Liebig avait enfin vaincu l'ignorance et les ignorants, et l'on a dû faire en Prusse ce qu'il avait signalé comme nécessaire vingt-cinq ans auparavant; mais la Prusse souffre encore

(1) Nous nous permettrons de répondre à M. Kolbe que c'est le contraire de ce qu'il dit qui est la vérité. Les ouvrages de Liebig comme ceux de Berzelius, ont eu ici un grand succès, et on a toujours, en France, considéré Liebig comme le premier chimiste qui ait paru depuis 1825. M. Dumas, tant vanté par des flatteurs intéressés, est bien petit à côté du grand Liebig. Dr Q.

aujourd'hui des suites de l'égoïsme et de l'incapacité de son ancien ministre des cultes.

Pour comprendre dans toute leur portée et juger dignement les mérites de Liebig comme homme de science, il faut être à la fois chimiste, physiologiste et agronome. Dans ces trois branches, il fut plus qu'un travailleur fécond, il fut un réformateur.

Nous allons essayer de rappeler ici ceux des travaux de Liebig, en chimie pure, qui ont le plus contribué à sa gloire. Nous ne pensons pas qu'il soit utile de citer par ordre de dates ses nombreux travaux dans le domaine de cette science; ils sont présents à la mémoire de tous et n'ont pas été éclipsés par d'autres travaux.

La vie active que Liebig, depuis le commencement de sa carrière académique jusqu'à sa mort, c'est-à-dire pendant un espace de quarante-neuf ans, a consacrée sans interruption au culte de la science, peut se diviser en deux périodes principales. Pendant la première, qui comprend environ seize ans, de 1824 jusqu'en 1840, ses travaux ont presque exclusivement pour objet la chimie générale, et surtout la chimie organique. Quand on se représente ce que Liebig a fait dans cette direction et quels mémoires marquants sont sortis alors du laboratoire de Giessen, et quand on songe que tout cela a été fait dans le court espace de seize ans, on se demande ce que l'on doit admirer le plus, sa richesse en idées ou son activité comme expérimentateur.

On peut dire la même chose de la seconde période, moitié plus longue, pendant laquelle, délaissant de plus en plus la chimie générale, il finit par s'occuper exclusivement de l'étude des conditions chimiques nécessaires à la nutrition des plantes et des animaux.

Lorsque Liebig fonda son laboratoire, d'abord si insuffisant de Giessen, il avait en vue un double objet : enseigner la chimie et faire des recherches. Se sentant des aptitudes à l'enseignement de cette science, il voulut fournir aux étudiants qui se pressaient dans son laboratoire l'occasion de se familiariser avec les méthodes de recherche; il voulut en faire des chimistes qu'il pût plus tard prendre pour collaborateurs.

Comme chimiste, il se donna mission d'étudier le champ encore inexploré de la chimie organique et de trouver le rapport scientifique qui rattache les corps de la nature organique à ceux de la nature inorganique.

Pour cela, il fallait, avant tout, avoir à sa disposition une méthode pratique, facile et exacte pour le dosage des éléments des composés organiques, et en particulier du carbone et de l'hydrogène; car le procédé d'analyse employé jusqu'alors était non-seulement long et d'une exécution difficile, mais encore il n'avait pas une précision suffisante.

Pendant six ans, Liebig s'est occupé sans relâche de perfectionner et de simplifier les procédés de l'analyse élémentaire, et ce n'est qu'en 1831 qu'il résolut le problème et donna la description de son tube à potasse tel qu'on l'emploie encore aujourd'hui.

La détermination, par ses procédés perfectionnés, de la composition élémentaire d'un grand nombre de corps, les uns connus, les autres récemment découverts, n'était pas seulement pour lui un travail d'analyse, il la faisait servir en outre à ses recherches originales.

Il y a deux classes de chimistes qui poursuivent des buts opposés; les uns se contentent de trouver et d'enregistrer de nouveaux faits, les autres n'attachent de valeur aux résultats obtenus que lorsqu'ils sont d'accord avec leurs spéculations théoriques. Liebig s'est toujours tenu entre ces deux extrêmes; il n'a jamais été collectionneur de faits, mais il n'a jamais non plus, lorsqu'il s'agissait d'interpréter et de coordonner ses résultats, donné libre cours à son imagination. Il a toujours su garder une juste mesure, et c'est ainsi que, par ses recherches sur l'alcool, l'éther, l'aldehyde et les produits de l'action du chlore sur l'alcool, travail qui donna lieu à la découverte du chloroforme et du chloral, ainsi que par la remarquable étude qu'il fit avec son ami Wœhler sur les dérivés du benzoyle, il a été le véritable fondateur de la théorie des radicaux.

Lorsque, plus tard, Dumas, aveuglé par l'éclat de quelques-unes de ses découvertes, se laissa aller à opposer à la théorie des radicaux organiques celle des substitutions extrêmes et à avancer que la nature chimique d'un composé dépend, non pas de la nature de ses éléments constituants, mais de la place qu'ils occupent; lorsque, plus tard, Laurent et Gerhardt

émirent des doctrines encore plus hardies, ils trouvèrent en Liebig un adversaire implacable.

Lorsqu'il mettait en avant de nouvelles vues théoriques, Liebig tenait toujours compte des faits et savait en apprécier la signification. C'est ce qu'a bien montré la façon dont il a soutenu avec succès contre Berzélius, et en l'appuyant de preuves expérimentales, sa théorie de l'existence d'acides organiques polybasiques.

Il aurait voulu approfondir la constitution chimique de l'acide urique, qui présentait pour lui un double intérêt au point de vue purement chimique et au point de vue physiologique. Mais les admirables recherches qu'il poursuivit pendant plusieurs années, en collaboration avec Wœhler, ne le conduisirent pas tout à fait au but désiré. Cela doit d'autant moins nous étonner qu'aujourd'hui que l'étude de l'acide urique, reprise après un long laps de temps, a fait connaître de nouveaux faits relatifs à la constitution de ce corps, cette question est encore fort obscure. Les faits connus ont bien donné lieu à des hypothèses, mais on manque toujours de preuves exactes pour les appuyer.

Lorsque, plus tard, Liebig commença à s'attacher de plus en plus aux questions de chimie physiologique, et à confier de plus en plus à ses élèves et à ses préparateurs le soin de mettre ses idées en pratique, il ne cessa pas pourtant de s'intéresser vivement aux problèmes de la chimie organique. On en a une preuve frappante dans la série de recherches sur les acides gras qu'il confia, en 1836, à un certain nombre de ses meilleurs élèves, et qui jeta, pour la première fois, quelque lumière sur la nature de ces composés et sur les rapports qui les relient entre eux.

On est habitué et fort enclin à voir dans Liebig, dont les travaux ont surtout porté sur la chimie organique, un homme adonné à cette partie de la science chimique, suivant la distinction que l'on fait aujourd'hui entre la chimie organique et la chimie inorganique, alors que l'on construit des laboratoires séparés pour ces deux branches de la science, comme si elles étaient complétement distinctes l'une de l'autre. On oublie que si un chimiste ne connaît pas à fond la chimie minérale, ses travaux en chimie organique trahissent toujours ce manque de connaissances.

Qui ne sait que Liebig était aussi un maître en chimie minérale et portait aussi à cette branche un vif intérêt? Il n'y a, pour s'en convaincre, qu'à chercher dans la table des matières des *Annales de chimie* le nom de Liebig et à parcourir la liste de ses mémoires. On y trouve, parmi ses importantes recherches sur les composés organiques, un grand nombre d'intéressants travaux de chimie minérale; par exemple, sur la théorie des hypochlorites décolorants, sur la préparation de l'antimoine exempt d'arsenic et de fer, sur le kermès minéral, sur l'alumine et ses sels, sur l'action de l'acide chlorhydrique sur l'iodure de sodium obtenu au moyen de l'iodate de soude, sur la préparation et le mode de formation du ferrocyanure de potassium, sur la silice hydratée et le silicate d'ammoniaque, etc.

Beaucoup de chefs des laboratoires chimiques actuels considèrent comme une charge l'obligation où ils se trouvent d'enseigner aux jeunes chimistes l'analyse minérale; ils oublient que ce premier enseignement analytique, qui ne doit pas d'ailleurs consister simplement à retenir par cœur les réactions, apprend aux jeunes gens, à l'aide de recherches faciles, à observer avec exactitude, et qu'il est, par suite, la base de leur développement ultérieur. Qui ne sait que Liebig a toujours attaché la plus grande importance à enseigner à ses élèves l'analyse minérale, n'a, pour s'en convaincre, qu'à se rappeler que Frésénius et Will ont été longtemps ses aides, et que leurs deux Traités d'analyse chimique, si souvent réédités, sont sortis du laboratoire de Giessen. Liebig lui-même a publié toute une série de travaux analytiques importants, et, outre la publication de nombreuses analyses d'eaux minérales, a fait connaître plusieurs méthodes de séparation des corps. On voit bien par là quel intérêt avait pour lui la chimie analytique et combien il en comprenait l'importance.

On s'étonne encore plus de l'inépuisable fécondité et de l'activité créatrice de Liebig quand on passe en revue ses nombreux travaux littéraires. Au commencement de sa carrière scientifique, il n'y avait en Allemagne aucun journal de chimie, et il dut publier ses premiers travaux dans le *Magasin de pharmacie*, fondé par le pharmacien Hænle, et continué plus tard par Geiger à Heidelberg. Il sentit alors le besoin pressant d'avoir à sa disposition un recueil

périodique où il pût publier ses travaux et ceux de ses élèves, et exprimer librement ses vues sur les questions de science et de chimie. C'est dans ce but qu'il fonda en 1832, avec Geiger, les *Annales de pharmacie*, qui, en 1840, étaient arrivées à leur 33e volume, et qui, lorsque Wœhler entra dans la rédaction, prirent le titre, plus en rapport avec les sujets traités, d'*Annales de chimie et de pharmacie*. Ces *Annales*, rédigées plus tard de main de maître par Kopp, et dans ces dernières années par Volhard et Erlenmeyer, tiennent encore aujourd'hui le premier rang parmi tous les journaux chimiques de l'Allemagne et de l'étranger. Jusqu'à la fin de cette année, elles comprennent 178 volumes renfermant, rien que de Leibig et de ses nombreux élèves, plusieurs centaines de mémoires. Puisse ce journal, qui a pris le nom d'*Annales de Liebig*, être, après la mort de son fondateur, continué dans le même esprit et servir, comme jusqu'ici, uniquement aux intérêts de la science!

La seconde grande publication qu'entreprit Liebig, avec le concours de son ami et éditeur Eduard Vieweg, de Braunschweig, fut son grand *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, auquel collaborèrent encore Poggendorf et Wöhler. Cet ouvrage, qui, avec le tome de supplément, formait dix gros volumes, fut commencé en 1836 et terminé en 1864; ce fut une des premières grandes publications de Vieweg. On ne sait pas et on n'apprécie pas partout assez quelle part cet éditeur a prise au développement des sciences naturelles en général et surtout de la chimie à laquelle il s'intéressait particulièrement. Il a contribué à ce développement, non-seulement parce qu'il a publié la plupart des ouvrages scientifiques allemands, mais encore et surtout parce que, parmi les jeunes savants, il savait distinguer, avec une grande sûreté de coup d'œil, ceux dont les travaux devaient plus tard mériter l'approbation générale et que souvent il les aidait avec le plus grand désintéressement à mettre au jour leurs productions littéraires. Malheureusement Eduard Vieweg n'a pas survécu longtemps à l'achèvement du grand dictionnaire de Liebig; il est mort vers la fin de l'année 1869.

De toutes les publications de Liebig aucune n'a produit plus d'effet, excité plus d'étonnement et d'admiration et en même temps rencontré plus d'opposition, que son ouvrage, publié également en 1840 par Vieweg, sous ce titre : *Applications de la chimie à l'agriculture et à la physiologie*, et qui a eu dans l'espace de six ans six éditions successives. Ce traité et le grand ouvrage de Liebig publié en 1862 sous le titre de : *Les procédés chimiques de la nutrition des végétaux et les lois de la culture* seront appréciés d'une manière toute particulière dans les deux dernières de ces *Études rétrospectives*.

Les lettres chimiques de Liebig publiées en 1844 et plusieurs fois rééditées depuis sous une forme de plus en plus complète sont répandues et admirées bien au delà du monde chimique. Elles contiennent une exposition populaire et à la fois strictement scientifique de la chimie et sont aussi utiles au chimiste qu'à l'homme du monde. Pour la forme et comme pour le contenu, elles sont un modèle à la hauteur duquel personne n'a encore atteint.

On comprend à peine comment, avec cette activité créatrice si variée, Liebig trouvait encore du temps pour écrire sur les diverses sciences des critiques, des discours, des études dont la plupart, comme celles sur François Bacon, sur l'induction et la déduction, sur le développement des idées dans les sciences naturelles, exigeaient au préalable de longues études spéciales.

Dans tout ce qu'il a entrepris, Liebig a fait de grandes choses. Homme de génie dans ses travaux, il n'a pas été de ces génies qui récoltent sans se donner de peine et qui se rebutent dès qu'ils rencontrent un obstacle; non-seulement il savait se poser et résoudre des problèmes promettant une riche moisson scientifique, mais encore, lorsqu'il n'obtenait pas le résultat désiré, il savait, par une invincible persévérance et par l'activité de ses recherches, vaincre les difficultés et atteindre enfin son but. On a un exemple admirable de cette énergie dans la façon dont il agit lorsqu'il vit ne pas se réaliser sa théorie des engrais minéraux artificiels. Cette espérance déçue ne le découragea pas; il ne douta pas un seul instant de l'exactitude de ce qu'il avait avancé, même lorsqu'il eut passé des semaines et des mois à chercher, sans pouvoir la trouver, l'explication de cette anomalie, même lorsqu'il vit s'écouler plusieurs années avant qu'il pût enfin découvrir la clef de l'énigme et obtenir ainsi un des plus beaux triomphes de sa carrière scientifique.

Nous avons déjà dit que la publication en 1840 de l'ouvrage intitulé : *Applications de la*

chimie à l'agriculture et à la physiologie avait marqué une époque nouvelle dans la vie de Liebig. Si, pendant les trente premières années de sa carrière, il s'était presque exclusivement consacré à l'enseignement dans le laboratoire et à l'étude de la chimie générale et surtout de la chimie organique, il prit ensuite moins d'intérêt aux questions de théorie chimique, d'un côté parce qu'il se sentait peu enclin à combattre et à réfuter les spéculations théoriques extravagantes émises en France, de l'autre parce qu'il s'intéressait chaque jour de plus en plus à la question de la nutrition des plantes et des animaux.

L'étude de détail, et plus tard d'ensemble, de cette partie chimique de la physiologie nécessitait une si grande masse de travaux préliminaires que Liebig seul n'eût pas été en état de les accomplir en plus de dix ans. Mais il profita de ce que le laboratoire de Giessen comptait alors parmi les aides et les élèves un certain nombre de jeunes chimistes capables, il leur confia une partie de ces travaux préparatoires et il put ainsi en peu de temps disposer des matériaux qui lui étaient nécessaires pour établir les bases de ses théories physiologico-chimiques.

C'est de cette époque que datent les nombreux travaux, pour la plupart si remarquables, sur les éléments minéraux des plantes et de leurs divers organes ainsi que du sang et des différentes parties du corps des animaux, les recherches sur les parties constituantes de la substance des muscles, de la cervelle, de la bile, de l'urine de l'homme et des animaux, les travaux sur la fibrine, la caséine et les matières protéiques en général, ceux sur les graisses et les acides gras, etc., dont la science a été enrichie jusqu'à ces dernières années par Frésénius, Strecker, Will, Fehling, Fleitmann, Guckelberg, Henneberg, Schlossberger, Dœpping, Crasso, Engelhardt, Rochleder, Theyer, Schlosser, Schlieper, Sthamer, Haidlen, Scherer, Keller, Kemp, Horsford, Bensch, von Bibra, Bopp, Enderlin, Redtenbacher, Varrentrapp, Playfair, Stenhouse, Brodie, Bromeis, etc.

Plus Liebig faisait de progrès dans le domaine de la chimie physiologique, plus il désirait consacrer son temps et ses forces à ce genre d'études. Il en eut l'occasion lorsque le roi de Bavière Max II lui fit offrir, vers la fin de l'année 1851, par le professeur Pettenkofer, la chaire de chimie de Munich.

Pendant son séjour de trente ans à Giessen, Liebig avait souvent été sollicité ainsi par d'autres universités, mais il avait repoussé toutes les offres et il semblait qu'il dût terminer à Giessen, où il l'avait commencée, sa glorieuse carrière. Lorsqu'il reçut cette invitation de se rendre à Munich, il était d'abord, paraît-il, décidé à rester fidèle à Giessen. Il exprima alors à son gouvernement le desir de se voir un peu soulagé dans ses occupations académiques et de voir accorder à quelques-uns des établissements scientifiques de l'université de meilleurs moyens de travail.

On ne comprend pas comment cette humble demande, faite en dehors de tout intérêt personnel, fut repoussée. Il semble qu'un gouvernement intelligent eût dû faire tous les sacrifices pour conserver à l'université de Giessen et au pays un homme tel que Liebig. On ne sait pas encore aujourd'hui par qui fut alors influencée la décision du gouvernement de Darmstadt. On pourrait presque croire qu'on ne se faisait pas encore dans cette capitale une idée de la valeur de Liebig, et qu'on ne soupçonnait pas ce que l'université de Giessen perdrait par son départ.

On le laissa tranquillement partir et l'on s'étonna ensuite, mais trop tard, de voir les autres sommités scientifiques de l'Université tourner l'une après l'autre le dos à Giessen.

Liebig se rendit à Munich pendant l'automne de 1852; lui qui avait toujours demandé peu de chose pour lui-même, il avait encore été fort modeste dans les conditions qu'il avait mises à son déplacement. Ce qu'on lui avait accordé de plus important était de n'avoir plus l'obligation de diriger un gtand laboraroire d'enseignement, afin d'avoir le temps de se livrer à ses recherches scientifiques.

Par suite de cet arrangement, l'université de Munich n'a pas encore aujourd'hui de laboratoire, mais seulement, à côté du grand amphithéâtre où Liebig faisait ses cours, une série de petites chambres dans lesquelles, aidé de plusieurs préparateurs, il exécutait les expériences qui lui servirent à établir ses idées sur la nutrition des plantes et des animaux. Une grande partie de ces travaux est consignée dans l'ouvrage qu'il publia en 1862 sous ce titre :

Les procédés chimiques de la nutrition des végétaux et les lois de la culture. La publication de cet ouvrage termina brillamment un travail de vingt-deux ans sur ce sujet. Il est douteux que Liebig eût pu atteindre ce but s'il était resté à Giessen, où il n'aurait pas pu donner à ces recherches tout le temps qu'il y consacrait à Munich.

Il n'y a pas pour le savant de meilleure récompense de ses travaux que de les voir enfin réussir et de se voir enfin en possession de résultats acquis à force de patientes recherches. Aucun homme de science n'a plus que Liebig reçu de témoignages extérieurs de la façon dont on appréciait ses mérites. Son élévation à la dignité de baron, les décorations qu'il reçut de presque tous les princes, sa nomination de membre actif ou honoraire des plus importantes académies et sociétés scientifiques, sa place de président de l'Académie des sciences de Munich, qu'il occupa pendant de longues années et bien d'autres distinctions, l'ont suffisamment et amplement récompensé, mais aucun de ces honneurs ne lui a causé autant de satisfaction que la conquête des résultats de ses recherches scientifiques.

Les dernières années de Liebig furent quelque peu troublées par l'impossibilité dans laquelle il se voyait de travailler autant que précédemment, non pas tant à cause de son grand âge que par suite d'une affection qui lui occasionnait des maux de tête toutes les fois qu'il travaillait pendant un certain temps. Cette affection n'a pourtant pas été la cause de sa fin ; il est mort d'une façon tout à fait inattendue et après une courte maladie, le 18 avril 1873, à l'âge de soixante-dix ans, et cette mort a été une grande perte pour la science, pour son pays, pour sa famille, pour ses nombreux amis et admirateurs. Sa dépouille mortelle repose dans la tombe, mais son esprit est encore vivant parmi nous. Ses travaux dans les différents domaines de la science, comme maître, comme savant et comme réformateur l'ont rendu immortel, et dans plusieurs siècles encore le nom de Liebig, comme celui des autres réformateurs, ne sera prononcé qu'avec respect et admiration.

II.

Les travaux de Liebig au point de vue de l'agriculture.

Par le professeur Stohmann.

Pour pouvoir comprendre ce que Liebig a fait pour l'agriculture, pour pouvoir apprécier les progrès qu'il lui a fait faire, il faut se rappeler quels principes en formaient les bases scientifiques, à l'époque où il commença à diriger ses recherches de ce côté, et quelles étaient alors les idées généralement admises sur le mode de nutrition des plantes. Malgré les travaux de Priestley, d'Ingenhouss, de Sennebier, de Saussure, bien que l'on sût à la fin du siècle précédent que les parties vertes des plantes avaient la propriété de décomposer l'acide carbonique et d'en dégager l'oxygène, le célèbre fondateur de l'agriculture rationnelle, A. Thaer et toute son école considéraient l'*humus* comme la seule ou du moins la principale source des éléments nutritifs des plantes.

Thaer, par exemple, s'exprimait ainsi :

« Bien que la nature nous présente certaines matières minérales susceptibles de favoriser et d'activer la végétation, soit par une excitation qu'elles donnent à la force vitale, soit par une action décomposante qu'elles exercent sur le terreau, il n'y a cependant que l'engrais végétal et animal ou le terreau dans un état convenable de décomposition (humus) qui fournissent aux plantes les éléments les plus essentiels et les plus nécessaires à leur nutrition (1). »

.... « Comme les végétaux tirent leur substance de l'humus, cet humus doit être appauvri par leur croissance, et ses propriétés nutritives doivent finir par s'épuiser (2). »

.... « La fertilité du sol dépend entièrement de l'humus, car ce dernier est, avec l'eau, le seul corps qui fournisse des éléments servant à la nutrition des plantes (3). »

(1) *Grundsætze der rationnellen Landwirthschaft*, 4e Auflage, t. I, p. 244.

(2) *Loco citato*, t. I, p. 244.

(3) *Loco citato*, t. II, p. 127.

.... « Les *terres* (qui sont des parties constituantes des plantes) se forment dans les corps organisés (1). »

.... « L'engrais animal n'agit pas seulement parce qu'il contient tous les corps nécessaires à la nutrition des plantes, mais encore parce qu'il provoque la décomposition de l'humus insoluble et active la végétation. L'engrais minéral, lorsqu'il ne contient pas de matière organique, agit seulement, ou du moins en grande partie, par les décompositions qu'il produit (2). »

La plupart des chimistes avaient sur le rôle de l'humus des idées analogues à celles de Thaer. Berzélius, Mitscherlich, Mulder, Saussure et Sprengel, dont les recherches sur la nutrition des plantes ont mis au jour des faits importants, ne pouvaient eux-mêmes se défaire complétement de l'idée de l'importance de l'humus. Saussure, en particulier, pensait que, bien que les plantes non cultivées pussent tirer tout leur carbone de l'atmosphère, cependant cette source était insuffisante pour les plantes cultivées.

On savait que les éléments minéraux des plantes restent comme résidu de la calcination, mais on les considérait soit comme des corps mélangés accidentellement à la substance organique, soit comme produits par l'acte de la calcination, ou comme devant leur existence à une transmutation d'autres éléments opérée dans la plante elle-même par cet agent mystérieux, la force vitale. En tant que parties constituantes du sol, ils ne servaient qu'à donner aux racines une assiette plus solide, ou bien ils n'agissaient que comme des excitants, analogues aux épices, pour activer la vie des plantes. Saussure avait cependant déjà indiqué et sir Humphry Davy avait assuré qu'ils servaient à la nutrition des végétaux, et Sprengel, dans son ouvrage sur les sels (1837) et celui sur les engrais (1839), avait avancé que la stérilité de certaines espèces de sols devait être attribuée à l'absence de certains éléments minéraux.

Mais ces opinions n'avaient été nullement prises en considération, et les corps savants eux-mêmes n'en avaient pas tenu compte. C'est ce que montre bien le texte d'une question mise au concours par l'université de Gœttingue, deux ans après la publication des ouvrages de Sprengel.

Cette question était la suivante :

« Les éléments minéraux que l'on rencontre dans les plantes s'y trouveraient-ils également s'ils ne leur étaient pas fournis du dehors? Et ces éléments sont-ils tellement essentiels à l'organisme végétal qu'il ne puisse se développer complétement sans eux? »

Il n'y avait pourtant que quelques dizaines d'années que l'Académie de Berlin avait décerné un prix au mémoire de Schrader, d'après lequel les plantes auraient eu la propriété de produire, par suite des phénomènes vitaux, les principes incombustibles! Et en 1819, malgré la lutte scientifique qui avait eu lieu à ce sujet, à la fin du siècle précédent, entre un grand nombre de chimistes éminents, on considérait la préexistence des alcalis dans les plantes comme si peu démontrée que l'Académie d'Amsterdam accorda un prix au mémoire de J.-F. John, qui avait répondu, avec raison, que la potasse n'est pas produite par l'acte de la calcination!

On peut considérer comme une époque d'égarement les quelques années qui précédèrent 1840. Ce qui avait déjà été établi scientifiquement semble avoir été alors presque oublié et avoir cédé la place à l'erreur.

C'est alors que parut, en 1840, l'ouvrage de Liebig : *Applications de la chimie organique à l'agriculture et à la physiologie.*

Cet ouvrage forme la base de toute la doctrine de Liebig. Si certains points se sont trouvés modifiés par le temps, si d'autres ont été reconnus erronés par Liebig lui-même, tous les principes fondamentaux qui y étaient énoncés sont demeurés intacts et se sont trouvés de plus en plus confirmés par les progrès de la science. L'étude attentive de ce livre excite un véritable étonnement; on est frappé du génie et de l'audace avec laquelle Liebig, doué d'une sorte de don prophétique, reconnaît des faits et tire des conclusions de l'exactitude desquels on pouvait alors douter, mais qui ont résisté à toutes les attaques.

---

(1) *Loco citato*, t. II, p. 65.

(2) *Loco citato*, t. II, p. 199.

Prenons pour exemple une des premières propositions de Liebig :

« Les principaux éléments de la nutrition des plantes sont fournis exclusivement par la nature inorganique. »

Cette proposition était en contradiction avec les idées reçues. Aussi, bien que l'ouvrage de Liebig fût hautement apprécié par certaines personnes, il fut, d'un autre côté, en butte à des attaques de toute sorte. Schleiden, entre autres, porta sur lui le jugement suivant : « Tout ce qu'il contient de nouveau est cette opinion que les plantes s'assimilent l'acide carbonique de l'air par l'intermédiaire des feuilles, proposition qui, jusqu'à présent du moins, est complètement insoutenable (1). » Nous ne nous arrêterons pas, ni ici ni ailleurs, à discuter ce genre de critiques.

Nous chercherons au contraire, autant que possible, à donner un aperçu rapide des principaux points du contenu de ce livre, et nous suivrons ensuite le développement progressif de la doctrine de Liebig.

Des propriétés de l'humus, Liebig conclut d'abord que les plantes ne peuvent pas y trouver sous cette forme le carbone qui leur est nécessaire, car l'acide humique perd entièrement sa faible solubilité lorsqu'il se dessèche à l'air ou lorsque l'eau qui le tient en dissolution se congèle (2); d'autre part, la quantité de bases alcalines contenues dans les plantes récoltées annuellement sur une certaine étendue de terrain est loin d'être suffisante pour faire entrer dans les végétaux la quantité d'acide humique correspondant au carbone contenu dans la totalité de cette récolte (3) ; enfin, l'eau qui tombe sous forme de pluie sur une certaine étendue de terrain est insuffisante à dissoudre pendant la durée de la végétation la quantité d'acide humique (supposé combiné avec la chaux) qui serait nécessaire pour donner aux plantes leur teneur en carbone (4).

L'humus ne peut, en outre, pas être la source du carbone des végétaux, puisque, sur des sols sur lesquels on renouvelle continuellement l'humus par une addition de fumier, on ne récolte pas plus de substance végétale que sur d'autres non additionnés d'engrais (5). Les forêts, les prés, perdent chaque année une certaine quantité d'humus : leur sol n'en devient pourtant pas plus pauvre, mais, au contraire, plus riche en cette matière.

« Le carbone des végétaux doit donc nécessairement provenir d'une autre source, et comme il ne provient pas du sol, il ne peut être fourni que par l'atmosphère (6). »

L'atmosphère contient plus d'acide carbonique que n'en exige toute la végétation du globe (7).

Les feuilles et les parties vertes des végétaux absorbent le gaz carbonique et exhalent un égal volume d'oxygène.

Un but aussi élevé que sage a relié l'une à l'autre avec une admirable simplicité la vie des plantes et celle des animaux. Au bout d'un temps plus ou moins long, la respiration des hommes et des animaux et les phénomènes de combustion auraient privé l'atmosphère de son oxygène et l'auraient rendue si riche en acide carbonique que ni les hommes ni les animaux n'y pourraient vivre. Les plantes ont pour mission de s'opposer a cette accumulation d'acide carbonique et de maintenir intactes les proportions dans lesquelles sont mélangés les gaz qui constituent l'atmosphère.

Si Liebig a ainsi reconnu dans toute sa portée la grande loi de l'assimilation du carbone, s'il a fait voir dans son vrai jour la migration de cet élément, d'un autre côté il n'a pas compris la véritable respiration des plantes, l'absorption d'oxygène et le dégagement d'acide carbonique qui s'y rattache si étroitement. La production de ce phénomène, en l'absence de la lumière, avait été constatée par Ingenhouss, Saussure et Grischow. Liebig le considère

(1) Schleiden, *Herr Doctor Justus Liebig und die Pflanzenphysiologie*, S. 17.

(2) Liebig, *Application de la chimie organique à l'agriculture et à la physiologie*, 1re édition, p. 9.

(3) *Loco citato*, p. 11.

(4) *Loco citato*, p. 12.

(5) *Loco citato*, p. 13.

(6) *Loco citato*, p. 15.

(7) *Loco citato*, p. 20.

comme un phénomène n'ayant pas le moindre rapport avec la vie organique de la plante, puisqu'il a lieu de la même façon dans les végétaux morts que dans les végétaux vivants (1). Pour expliquer le dégagement d'acide carbonique, il admet que l'humidité du sol pénètre dans les plantes, chargée d'acide carbonique, et que le soir, alors que la lumière nécessaire à la décomposition de ce gaz fait défaut, il s'échappe de nouveau avec la vapeur d'eau. C'est Sachs qui le premier a reconnu la véritable nature de la respiration des plantes.

Tout en reconnaissant que l'humus n'est pas absorbé tel quel par les végétaux, Liebig est loin d'avoir été, comme on le lui a reproché, jusqu'à méconnaître son importance. L'humus est un corps en décomposition continuelle; c'est le résidu d'une précédente génération de plantes, et, comme tel, il constitue une source lente et constante d'acide carbonique; autour de chaque particule d'humus, il se forme une atmosphère de ce gaz, et ce gaz sert à la nutrition des plantes; l'acide carbonique provenant de la décomposition de l'humus est absorbé par les végétaux dans le sol par l'intermédiaire des racines, dans l'atmosphère par l'intermédiaire des feuilles (2); cet acide carbonique, fourni par l'humus, sert de dissolvant à certains éléments du sol indispensables à la plante (3); l'humus n'est pas seulement une source d'acide carbonique, il fournit encore aux végétaux l'azote dont ils ont besoin (4).

Toutes ces citations font bien voir que Liebig avait bien reconnu le véritable rôle de l'humus, mais il a montré, en outre, que son action n'est pas aussi simple qu'on l'a supposé et qu'il a à remplir une série de fonctions des plus importantes.

La formation de tous les corps organiques nécessite non-seulement l'assimilation du carbone, mais encore celle de l'hydrogène, et, dans presque tous les cas, de l'oxygène. Liebig dit à ce sujet : « Le procédé d'assimilation des plantes, dans sa forme la plus simple, consiste en une absorption de l'hydrogène de l'eau et du carbone de l'acide carbonique, absorption par suite de laquelle l'oxygène de l'eau et de l'acide carbonique est mis en liberté, soit en totalité, comme dans le cas des huiles volatiles, du caoutchouc, etc., soit seulement en partie (5).

Nous arrivons maintenant à un des chapitres les plus importants du livre : l'origine et l'assimilation de l'azote. Saussure s'était déjà assuré, en 1804, et cela a été confirmé de la façon la plus évidente par toutes les recherches ultérieures, que l'azote libre de l'atmosphère ne peut pas servir à la nutrition des plantes. Avant Liebig, on cherchait aussi à expliquer l'absorption de l'azote, que l'on savait exister dans toutes les plantes, par l'agent fertilisateur universel, l'humus; on pensait que l'azote ne pouvait être assimilé que sous forme de composé organique, et que l'ammoniaque ne servait qu'à rendre solubles l'humus et les autres corps organiques.

A ces idées, Liebig opposa la doctrine suivante : Tout l'azote des végétaux n'a qu'une seule origine, l'atmosphère, et celle-ci le tire de la décomposition, de la putréfaction des matières organiques; tous les engrais azotés n'ont une action favorable sur la végétation que parce que la putréfaction transforme leur azote en ammoniaque et en acide nitrique; l'engrais animal n'agit comme source d'azote que parce qu'il produit de l'ammoniaque; tout le gluten, toute l'albumine végétale a son origine dans l'ammoniaque.

Là encore le critique sévère ne trouve aucune expérience qui vienne prouver l'exactitude de ces propositions. Le travail a été entrepris par d'autres longtemps plus tard. Mais c'était dans le génie de Liebig d'arriver à trouver la clef d'un phénomène naturel par l'étude d'autres phénomènes. Par des recherches approfondies, il s'était assuré que l'eau de pluie et la neige contiennent toujours de l'ammoniaque, que l'ammoniaque est un des éléments du suc des plantes, que l'azote des matières organiques se convertit, par leur putréfaction, en ammoniaque; il avait été observé que des plantes arrosées d'eau de pluie se développent avec plus de vigueur que celles arrosées d'eau distillée, et c'est sur ces faits qu'il appuya

(1) *Loco citato*, p. 26; — 8e édition, p. 29.
(2) *Loco citato*, 1re édition, p. 45.
(3) *Loco citato*, 8e édition, p. 45.
(4) *Loco citato*, 1re édition, p. 83.
(5) *Loco citato*, 1re édition, p. 67.

ses conclusions. La merveilleuse action sur les sols stériles du guano jadis inconnu en Europe, la transformation dans l'urine de l'urée en sels ammoniacaux, la fixation du carbonate d'ammoniaque de l'atmosphère par le gypse, tels furent en outre les principaux arguments à l'aide desquels il combattit la vieille théorie de l'humus et la fit complétement abandonner.

« Nous trouvons, dit-il, dans l'atmosphère, dans l'eau de pluie, dans l'eau de source, dans tous les sols, cet azote sous forme d'ammoniaque, comme produit de la décomposition et de la putréfaction de toute la génération précédente du monde végétal et animal; nous trouvons que la production des éléments azotés des plantes augmente avec la quantité d'ammoniaque que nous introduisons dans l'engrais animal, et nous ne pouvons en tirer de meilleure conclusion que celle-ci : que c'est l'ammoniaque de l'atmosphère qui fournit aux végétaux leur azote.

« L'acide carbonique, l'ammoniaque et l'eau contiennent dans leurs éléments tout ce qui est nécessaire à la formation de toutes les substances animales et végétales; l'acide carbonique, l'ammoniaque et l'eau sont les derniers produits du procédé chimique de leur décomposition et de leur putréfaction. Tous les innombrables produits de l'organisme vivant, si variés dans leurs propriétés, reprennent après la mort leur forme primitive et régénèrent les corps qui ont servi à les former. La mort, cette dissolution complète d'une génération passée, est la source de la vie d'une nouvelle génération (1). »

Aux éléments que nous avons jusqu'ici considérés comme servant à la nutrition des plantes vient se joindre tout naturellement le soufre. D'après les recherches de Liebig, ce corps se rencontre toujours dans l'albumine végétale et animale; il est donc fort important pour la vie des plantes, et l'on voit de suite l'intérêt que présente l'étude de son assimilation. De même que le carbone des végétaux est transformé en matière organique par une réduction de ses composés les plus oxygénés, de même le soufre est introduit dans l'organisme végétal par la séparation de l'oxygène de l'acide sulfurique des sulfates. Les sulfates se rencontrent dans toutes les eaux de source, dans tous les terrains et sont toujours, par conséquent, à la portée des végétaux en quantité suffisante. Les bases de ces sulfates se trouvent employées dans la plante et se combinent avec l'albumine ou les acides organiques, ou bien, lorsqu'elles ne peuvent être assimilées, elles sont, sous une autre forme, éliminées par les racines (2).

Outre les éléments purement organiques dont l'origine est bien établie, tous les végétaux, sans exception, contiennent encore plus ou moins de matière minérale, qui, lorsqu'on les calcine, reste sous forme de cendre. Nous avons vu plus haut quel rôle la pratique et la science avant Liebig avaient assigné à cette matière inorganique. Liebig se distingue de ses prédécesseurs, Saussure et Sprengel, en ce qu'il ne se contente pas, comme eux, de conclure que les éléments incombustibles sont nécessaires à la vie des plantes, et qu'en outre il attribue à ces corps des fonctions bien déterminées. Les bases (3) : la potasse, la soude, la chaux, la magnésie, permettent, suivant lui, la formation des acides organiques que l'on rencontre rarement à l'état libre, mais presque toujours sous forme de sels, neutres ou acides. Ces acides doivent servir d'une façon quelconque à la vie du végétal. On ne peut comprendre qu'une plante puisse exister sans eux. Mais, comme ces acides sont toujours combinés à des bases, la présence de l'une ou l'autre de celles-ci devient une condition de la vie de la plante.

Les phosphates ont une relation intime avec la formation de la graine.

Cette constatation de la nécessité de la présence des matières inorganiques permettait d'expliquer scientifiquement toute une série de faits observés depuis longtemps. Toutes les graminées contiennent beaucoup de silice et de potasse. Si l'un de ces éléments manque dans le sol, on n'y obtiendra jamais une moisson abondante. C'est à cause de leur richesse en

---

(1) *Loco citato*, p. 84.
(2) *Loco citato*, 5e édition, p. 75 et suiv.
(3) *Loco citato*, 1re édition, p. 86.

potasse que les basaltes et les porphyres fournissent le meilleur sol pour les prairies (1).

Lorsqu'en répandant du gypse sur une prairie nous nous assurons une riche récolte, nous enlevons avec le foin une grande quantité de potasse, et c'est à cause de cette perte de potasse que des plâtrages répétés diminuent le rendement en foin. La récolte peut être de nouveau accrue en répandant sur le pré de la cendre de bois, parce que l'on remplace ainsi la potasse perdue. Par la combustion sur un sol stérile de végétaux incultes, on peut rendre ce sol propre à la culture des céréales, parce que les matières minérales, accumulées par les mauvaises herbes, peuvent alors être utilisées par les céréales. A Bingen, la fertilité de la vigne fut rapidement accrue par un fumage au moyen de raclure de cornes, parce qu'auparavant la potasse du sol se trouvait enlevée sans être jamais remplacée. Des vignobles de plusieurs siècles restent fertiles sans être jamais fumés avec autre chose que du fumier de vache, parce que la potasse que contient cet engrais remplace continuellement celle qui est enlevée chaque année dans les grappes du raisin et les sarments.

On peut considérer cette premiere partie comme la base scientifique de l'ouvrage entier. Les chapitres suivants contiennent l'application de ces principes à l'agriculture. Les deux chapitres ayant pour titres : *La culture* et *Les assolements et les engrais,* auxquels s'ajoutèrent dans les éditions suivantes ceux intitulés : *L'origine de la terre arable* et *La jachère,* sont la suite naturelle de ce qui précède. Les idées qui y sont émises peuvent être résumées ainsi :

Un sol doit être considéré comme fertile lorsqu'il contient en proportion et sous une forme convenables tous les éléments nécessaires à la nutrition des plantes.

Chaque récolte enlève une partie de ces éléments, mais une autre portion est rendue au sol par l'atmosphère.

La fertilité du sol se maintient intacte quand tous les éléments enlevés avec la récolte lui sont de nouveau rendus.

Cette restitution se fait au moyen des engrais.

L'engrais produit dans une exploitation ne suffit pas à entretenir constamment les champs qui en dépendent; il leur manque les éléments qui, chaque année, sont enlevés à la circulation, sous forme de grain, de lait, d'animaux gras.

L'action des excréments des animaux peut être remplacée par celle de substances contenant les mêmes éléments qu'eux.

Il faut admettre comme principe de la culture, que l'on doit rendre au sol la totalité de ce qui lui a été enlevé; que ce soit sous forme d'excréments ou sous forme de cendres, ou d'os, cela est à peu près indifférent.

Par cette dernière proposition, Liebig est devenu le créateur d'une grande industrie. Il avait montré que l'acide phosphorique des os peut être amené facilement à l'état assimilable en traitant les os par l'acide sulfurique. Aujourd'hui c'est par millions de quintaux que se comptent les quantités de matières phosphatées que l'on traite par l'acide sulfurique pour les transformer en superphosphates.

Moins heureux que les fabricants qui s'emparèrent de cette idée, Liebig ne réussit pas dans une entreprise qui était une conséquence des faits observés par lui. Nous voulons parler de la fabrication de son *Patent-Dünger* (engrais breveté). Cet engrais devait contenir tous les éléments enlevés par la récolte et pouvoir les remplacer, sans pourtant qu'ils se trouvassent en excès : une plante riche en potasse devait recevoir un engrais riche en potasse; une plante riche en acide phosphorique un engrais riche en acide phosphorique. Il y eut ainsi un engrais spécial pour le blé, pour les pommes de terre, pour le foin, pour le trèfle, pour le tabac, pour le chanvre, et dans ces engrais les sels de potasse, facilement solubles, avaient été amenés, par un traitement convenable, à être peu solubles, afin qu'ils pussent agir plus lentement.

Le *Patent-Dünger,* pour la fabrication duquel Liebig s'était associé avec un industriel anglais, fut annoncé aux agriculteurs par une petite brochure dans laquelle son action était brièvement expliquée (2).

(1) *Loco citato*, p. 97.

(2) *An address to the agriculturists of Great Britain, explaining the principles and use of his artificial manures.* Liverpool, 1845. Traduit en allemand par Petzold. Leipzig et Dresde, 1846.

Ces engrais ne produisirent pas, à beaucoup près, l'effet qu'on en attendait; ils n'étaient pas sans action, mais ils agissaient trop lentement, ce qui rendait leur emploi impossible en agriculture.

Sur ces entrefaites, le guano avait été importé en Europe et donnait presque partout les meilleurs résultats. Comme le guano était riche en composés azotés, on attribua son action à l'azote et l'on en conclut que l'azote était l'élément le plus important des engrais et que les substances minérales n'étaient qu'accessoires. L'azote avait pour lui des résultats pratiques, l'engrais de Liebig avait contre lui des insuccès.

Alors commença pour Liebig une longue et désagréable période. Beaucoup crurent devoir défendre l'azote contre les engrais minéraux et attaquer Liebig. Beaucoup s'appuyant sur des observations, les unes fausses, les autres partiales, crurent pouvoir démontrer que la théorie de Liebig était erronée. Il lui fallut à lui seul repousser toutes les attaques et il fallait qu'il fût vraiment bien convaincu de la justesse de ses vues et qu'il eût en outre un courage héroïque, pour ne pas se dérober à ce combat inégal (1).

A cette période correspondent une série de publications : une addition aux *Lettres chimiques*, consistant en treize lettres (37-50) sur la chimie agricole; les *Eléments de chimie agricole*, comprenant les expériences faites en Angleterre (1855); *M. E. Wolff de Hohenheim et la chimie agricole* (1855); *De la théorie et de la pratique en agriculture* (1856). Parmi ces travaux nous devons mentionner tout spécialement ses *Éléments de chimie agricole* (2) dans lesquels était résumé avec la plus grande clarté et la plus grande précision tout ce qui avait été observé jusqu'alors.

Liebig affirmait de plus en plus la nécessité de remplacer les éléments minéraux enlevés au sol, nécessité qu'il avait déjà indiquée dans son ouvrage publié en 1840. « Le rendement d'un champ dépend de la somme des conditions de fertilité qu'il présente; la durée de la fertilité dépend du maintien de ces conditions. »

« Le problème que doit se poser l'agriculteur ne doit pas être seulement d'obtenir le plus grand rendement possible, mais aussi d'obtenir ce rendement pendant une longue suite d'années. Tous les éléments servant à la nutrition des plantes ont une égale valeur. Le rendement d'un champ dépend de l'élément dont il y a la moins grande quantité à l'état assimilable dans le sol. L'addition d'un seul de ces éléments nutritifs appauvrit le sol au point de vue des autres éléments. Il n'y a pas de plantes susceptibles de fertiliser et d'enrichir le sol. En vendant les récoltes sans rendre au sol ce qu'elles lui enlèvent, c'est comme si on vendait une partie du champ; une telle manière d'agir serait un véritable vol (*Raubwirthschaft*) qui finirait par appauvrir et rendre stérile des pays entiers. »

Si auparavant Liebig avait rencontré une vive opposition, ce fut bien pis lorsque le mot *vol* vint tomber comme une étincelle sur un baril de poudre. Une partie de la presse agricole poussa un cri de rage; les plus bornés, les plus imbéciles, se répandirent en discours. On sait peu combien Liebig en eut à souffrir; il était trop haut placé pour répondre un seul mot à toutes ces attaques.

Reuning, qui avait rendu de grands services à l'agriculture, ajouta à ses mérites en prenant le premier, chiffres en main, la défense de Liebig (3). Nous-même nous faisons un honneur d'avoir aussi combattu pour Liebig à une époque où il fallait réellement du courage pour prendre la défense de ce savant alors si méconnu (4).

Deux travaux qui parurent à cette époque eurent pour plus tard une grande importance. Ils ont pour titres : *Sur les propriétés de la terre arable* (5) et *De l'action, sur la terre arable, du salpêtre du Chili, du sel marin et du sulfate d'ammoniaque* (6).

(1) On trouvera dans un mémoire de Henneberg, inséré dans le *Journal fur Landwirthschaft*, t. VI (1858), p. 227, et intitulé : *Die agricultur-chemischen Streitfragen der Gegenwart in ihren wesentlichsten Momenten*, une critique des idées émises alors par Lawes et Gilbert, Wolff, Stœkhardt, etc., et la réfutation de ces idées d'après les théories de Liebig.

(2) *Die Grundsætze der Agricultur-Chemie*. Braunschweig, 1855, p. 12.

(3) Reuning, — *Justus von Liebig und die Erfahrung*. Dresden, 1861.

(4) *Offener Brief in Mittheilungen des Braunschweigischen Vereins fur Land- und Forstwirthschaft*. 1863, p. 126.

(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CV, p. 109.

(6) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVI, p. 185.

Bronner (1) avait déjà observé en 1836 que les terres, même le sable et le grès, ont la propriété d'absorber complétement et de retenir les matières extractives du purin, sans que l'eau pure puisse ensuite redissoudre ces matières. Les sels eux-mêmes sont ainsi absorbés et l'eau n'en redissout qu'une très-faible partie.

Cette observation complétement oubliée fut faite de nouveau en 1848 par Huxtable et H.-S. Thompson, et le phénomène fut étudié à fond par Tho. Way (2).

Way trouva que les solutions d'ammoniaque, de sels ammoniacaux, de sels de potasse, de phosphates ne peuvent être filtrés sans décomposition au travers de la terre arable, et que l'ammoniaque, la potasse, l'acide phosphorique, sont absorbés, tandis que les acides combinés précédemment avec les alcalis sont emportés par le liquide sous forme de sels de chaux et de magnésie.

Way tira de là la conclusion suivante : s'il y a eu combinaison entre l'ammoniaque et l'argile, l'eau sera désormais impuissante à répandre cet alcali dans le sol. Par suite, lorsqu'en répandant un engrais dans un champ on n'a pas soin de le répartir uniformément, on met la plante dans la nécessité d'aller chercher au loin les corps nécessaires à sa nutrition.

Way n'avait pas su tirer de ses découvertes leur véritable conclusion, aussi restèrent-elles longtemps oubliées; personne n'y fit attention, jusqu'à ce que Liebig les eût tirées de l'oubli et eût fait voir que ce pouvoir absorbant est une propriété générale des sols qui venait modifier les idées admises jusqu'alors sur la nutrition des plantes. On admettait, sans exception, que les plantes ne pouvaient absorber par leurs racines que des corps contenus dans le sol sous forme de solutions. Mais si les éléments nutritifs les plus importants pour les plantes passent à l'état insoluble dès qu'ils se trouvent en contact du sol, il faut bien que les racines des végétaux aient la propriété de s'assimiler par une action particulière les corps absorbés par l'argile. D'un autre côté, comme, par suite de cette insolubilité des éléments nutritifs des plantes, on ne peut plus admettre comme on l'avait fait que ces corps circulent dans le sol sous forme de solution, il s'ensuit que la quantité de matières minérales absorbées doit dépendre de la surface des racines, et de la somme des particules minérales actives contenues dans le sol à l'entour des racines. C'est à ce pouvoir absorbant de la terre arable qu'elle doit sa fertilité, car si la potasse, l'acide phosphorique, etc., pouvaient circuler dans le sol sous forme de solution, les pluies, au lieu d'avoir une action fertilisante, entraîneraient une partie de ces corps et toutes les eaux de drainage ou autres emporteraient vers les ruisseaux et les rivières et par suite jusqu'à la mer les principes nutritifs contenus dans le sol.

La découverte de ces phénomènes d'absorption était la pierre qui manquait au couronnement de l'édifice et c'est alors que parut en 1862 la septième et trois ans plus tard la huitième édition des *Applications de la chimie à l'agriculture et à la physiologie,* mais cette fois en deux volumes ayant pour titres, le premier : *Des procédés chimiques de la nutrition des végétaux*, le second : *Des lois de la culture.*

En comparant avec les précédents ouvrages de Liebig ces nouvelles éditions si enrichies de faits nouveaux, on trouve partout la même marche d'idées. Les bases de ses doctrines sont restées intactes et il n'y a ajouté que les conclusions tirées du pouvoir absorbant de la terre arable, en rectifiant en même temps les opinions erronées qui ne pouvaient être corrigées qu'après la découverte de ces faits.

C'est cette connaissance des phénomènes d'absorption qui donna à Liebig la clef du fait incompréhensible de l'inactivité de ses engrais. « Je me figurais, dit-il, qu'il fallait rendre insolubles les alcalis, parce qu'autrement la pluie les eût enlevés! Je ne savais pas alors que la terre les retenait lorsque leurs solutions se trouvaient à son contact! J'avais, dans mon engrais, enlevé aux alcalis leur solubilité et j'avais par un procédé de fusion englobé les phosphates solubles dans une matière insoluble : j'avais ainsi empêché la répartition de ces corps dans le sol et fait tout ce qu'il fallait pour m'opposer à leur action. »

L'importance des assolements, de l'alternance des cultures, ce fait que le sol ne peut pas produire plusieurs années de suite les mêmes fruits, et que l'on avait désigné sous le nom

(1) *Der Weinbau in Suddeutschland.* Heidelberg, 1836, § 73.

(2) *Journ. roy. agric. Society of England*, t. XI, p. 68 et 313 ; t. XIII, p. 123; t. XV, p. 491.

de fatigue du sol, trouvaient leur explication dans les propriétés absorbantes de la terre arable et dans la nécessité du contact immédiat des racines avec les matières nutritives du sol.

On a cru pouvoir reprocher à Liebig d'avoir utilisé des faits observés par d'autres avant lui. Il est vrai que Priestley, Ingenhouss, Sennebier, Saussure, Sprengel, Bronner, Huxtable, Thompson, Way avaient précédé Liebig, mais à quoi servait la connaissance de la décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des plantes tant qu'elle était dominée par la théorie erronée de l'humus? quelle importance avait la connaissance de l'existence de l'acide phosphorique et de la chaux dans les végétaux tant qu'on ne savait pas d'une manière certaine si ces corps pouvaient être produits par les forces vitales dans l'organisme lui-même? quelle valeur avaient, avant Liebig, les expériences sur le pouvoir absorbant du sol? C'étaient seulement des faits intéressants. Liebig aura toujours le mérite d'avoir reconnu toute la portée de ces faits, d'avoir distingué le vrai d'avec le faux, d'avoir rassemblé des matériaux épars pour en faire un grand édifice dont toutes les parties sont bien en harmonie les unes avec les autres; il est comme un grand architecte qui, à l'aide de pierres taillées par d'autres, s'élève un monument impérissable, un temple qui répand dans tout son éclat, pour le bien des générations futures, l'éclatante lumière de la science.

III.

Les travaux de Liebig au point de vue de la chimie animale.

Par M. Neubauer.

C'est en 1842 que Liebig, par la publication de l'ouvrage intitulé : *Applications de la chimie animale et de la chimie organique à la physiologie et à la pathologie*, posa les bases de la chimie physiologique et ouvrit à la physiologie proprement dite une voie nouvelle.

Il est vrai que déjà Paracelse, ce mélange immortel de génie et de charlatanisme, avait, ainsi que ses successeurs, posé ce principe que les forces vitales doivent être considérées comme des forces chimiques, et avait ainsi rattaché la médecine à la chimie; mais la chimie n'avait pas encore été dotée par un Keppler, un Galilée ou un Toricelli de ces méthodes exactes qui avaient fait faire tant de progrès à la physique et à l'astronomie. A l'époque même de la théorie du phlogistique, que Liebig considère avec raison comme un triomphe de la philosophie sur l'empirisme le plus primitif, il n'était que peu ou point question de la chimie physiologique.

C'est Lavoisier qui le premier ouvrit une ère nouvelle à cette jeune science. Les grossières erreurs des iatro-chimistes avaient, aux yeux des médecins du XVIII^e siècle, jeté une grande défaveur sur l'application de le chimie à la médecine. Mais lorsque le génie de Lavoisier eut reconnu la complète analogie qui existe entre le mécanisme de la combustion et celui de la respiration, les médecins ne purent plus douter de l'importance qu'avait pour eux l'étude de la chimie.

Il y avait encore cependant une cause qui pouvait séparer complétement l'une de l'autre la chimie et la médecine : on ne se contentait pas d'avoir reconnu que l'oxygène était la condition essentielle de la vie, on voulait expliquer toutes les maladies par un manque ou un excès de ce gaz, et certains allaient jusqu'à le considérer comme le principe même de la vie. On ne manquait donc pas, au commencement du XIX^e siècle, de théories ayant pour but d'expliquer les phénomènes de la vie par un mécanisme chimique.

Cette tendance fut contre-balancée par la découverte du galvanisme; la chimie fut, pendant un certain temps, reléguée au second plan; la merveilleuse action du courant de la pile sur l'organisme mort ou vivant excita, non sans raison, l'étonnement de toute l'Europe et détrôna le fluide nerveux. On se flatta, comme le dit Arago, d'avoir trouvé l'agent physique qui communique aux sens les impressions extérieures, et qui, chez les animaux, met la plupart des organes sous la dépendance de l'âme. Mais ces rêveries ne furent pas de longue durée;

on sait comment les rigoureuses méthodes de recherche de Volta renversèrent tout cet édifice fantaisiste.

La chimie animale ne pouvait suivre d'un pas égal les rapides progrès que fit faire aux autres branches de la chimie la création par Lavoisier des méthodes d'analyse quantitative. C'est principalement à cause des difficultés que présentaient ces recherches que la chimie animale est si longtemps demeurée en arrière. La méthode de recherche était surtout qualitative, et la physiologie ne pouvait alors tirer que peu de profit des travaux des chimistes. Ce n'est que lorsqu'on sut appliquer la balance à l'étude de la chimie animale, ce n'est que lorsque Lavoisier étudia, à l'aide de cet instrument, le phénomène de la respiration, et qu'avec Laplace il émit cette idée que la chaleur animale provient, du moins en majeure partie, de la transformation de l'oxygène en acide carbonique pendant l'acte de la respiration, ce n'est qu'alors que la voie fut ouverte à la chimie animale. Les déterminations quantitatives devinrent la base de cette science, et les résultats qui ne tardèrent pas à s'accumuler conduisirent nécessairement à étudier, au point de vue chimique, les phénomènes de la respiration et de la nutrition.

Mais la chimie ne se borna pas à étudier l'organisme animal, elle s'occupa aussi de la vie des plantes, et, à côté de Lavoisier, on doit citer les noms de Priestley, de Sennebier, d'Ingenhouss et de De Saussure.

A la fin du siècle précédent et au commencement de celui-ci, nous voyons s'occuper de chimie animale Vauquelin, Fourcroy, Proust, Chevreul, Dumas, Prévost, L. Gosselin, Tiedemann, et surtout, à partir de 1806, Berzélius. Les travaux de ce dernier sur le sang et la bile et sa découverte de l'acide lactique dans différents liquides de l'organisme animal furent d'une grande importance pour le développement de la chimie animale. En 1823, Wohler publia son important et intéressant mémoire sur les transformations que subissent, dans la circulation du sang, les corps introduits dans l'organisme; il avait découvert que les sels neutres des acides organiques se trouvent transformés en acide carbonique, et que ces acides se trouvent éliminés sous cette forme. En 1828, il fit connaître le préparation artificielle de l'urée, et cette découverte porta un coup mortel à la force vitale. Le travail classique de Wœhler et de Liebig sur l'acide urique fut publié en 1836, à une époque où Mulder s'occupait aussi avec le plus grand succès de chimie animale.

Le neuvième volume du *Traité de chimie* de Berzélius contient un aperçu de tout ce qui avait été fait jusqu'en 1840 dans cette partie de la science. Mais si l'on compare cet aperçu avec les travaux faits jusqu'alors en physiologie, on voit que la chimie animale ne constituait à cette époque qu'une partie bien peu importante de la physiologie. La chimie physiologique, telle qu'elle est aujourd'hui, n'existait pas encore; c'est une science intermédiaire ayant pour but la physiologie et empruntant à la chimie ses méthodes de recherches, et ces dernières n'étaient pas encore connues.

« Comment arrive-t-on à connaître les causes et les conditions de la vie? Quelles méthodes doit-on suivre dans ce genre de recherches? » Telles sont les questions que posait Tiedemann (1) en 1830; et il répondait : « La physiologie repose, comme toutes les sciences expérimentales, sur l'observation et la réflexion; elle peut être étudiée à l'aide de deux méthodes, l'une empirique et historique, l'autre théorique, dogmatique ou philosophique. »

Tiedemann reconnaît que la chimie et la physique peuvent être pour la physiologie d'un grand secours, mais il n'est pas encore complétement délivré des craintes provoquées par les iatro-chimistes.

« Que l'on se garde, dit-il, de vouloir expliquer la vie par des procédés chimiques. Tous les changements chimiques produits pendant les phénomènes vitaux sont sous la dépendance des forces de l'organisme, et c'est la un point que les physiologistes ne doivent jamais perdre de vue (2). »

Ainsi Wœhler en 1823 et Tiedemann en 1830 avaient montré que les sels organiques se trouvent, dans l'organisme comme dans le creuset du chimiste, convertis en acide carbonique.

(1) *Physiologie des Menschen.* 1830, t. I, p, 8.

(2) *Ibidem*, p. 35.

Cependant, en 1830, la physiologie ne tenait aucun compte de ces résultats importants non plus que de la production artificielle de l'urée découverte en 1828. Dix ans plus tard même, en 1840, la chimie n'est pas appréciée comme elle le devrait être dans les mémoires de physiologie. Proust avait cherché à ramener les corps nutritifs aux trois éléments du lait : la caséine, le sucre et la graisse. En 1840, Burdach (1) se déclare opposé à cette classification, qui se déduisait d'une façon si évidente des propriétés chimiques des substances nutritives :

« Il nous importe bien plus, dit-il, d'envisager les caractères communs qu'ils présentent. »

Et parmi ces caractères, il cite les suivants :

« Ils sont indifférents vis-à-vis de l'organisme, c'est-à-dire qu'ils ne déterminent aucun changement appréciable dans la composition des organes et dans les fonctions vitales, qu'ils ne déterminent l'excitation particulière d'aucun organe et ne produisent aucune décomposition chimique. En outre, la plupart d'entre eux sont, comme l'eau, neutres aux papiers réactifs, à l'exception de quelques-uns qui ont des propriétés basiques. »

D'après Burdach (2), la respiration, prise au point de vue matériel, est un procédé général n'appartenant spécialement ni à l'organisme, ni aux forces vitales, ni à un organe particulier. L'eau respire en absorbant les gaz de l'atmosphère ; le sable, le gypse, la craie respirent en condensant l'air dans leurs pores. Les débris des corps organiques, végétaux et animaux, respirent en absorbant de l'oxygène et dégageant de l'acide carbonique.

Parmi les forces vitales, la chaleur joue, suivant Burdach (3), un rôle important. Elle se produit partout où la vie se développe, mais elle n'est pas identique avec le principe de la vie; elle n'est pas non plus produite seulement par la force vitale. L'idée de vie implique l'idée de chaleur, mais cette chaleur ne peut être produite dans l'organisme vivant que par l'intermédiaire des forces physiques. Elle se présente comme une force d'expansion résultant d'une force de contraction. Elle est produite par toutes les circonstances mecaniques, chimiques, dynamiques susceptibles de produire une contraction, par la résistance qu'oppose le globe terrestre à la lumière solaire, aussi bien que par le conflit des deux électricités, lorsqu'un obstacle quelconque s'oppose à leur neutralisation.

La physiologie végétale, à cette époque, n'était pas encore non plus complétement sortie des ténèbres. Tiedemann (4) parle d'un suc nutritif, *particulier à chaque végétal*, qui est conduit par les vaisseaux aux parties en voie de développement, et que les plantes tirent du dehors à l'état impur. D'après cet auteur (5), la chimie ne peut rien faire connaître des changements apportés par la nutrition dans l'organisme végétal, parce que ces changements, étant produits par les forces vitales, sont en dehors de la portée immédiate de la chimie. Tiedemann ne peut non plus se ranger de l'avis des physiologistes et des chimistes qui admettent que les plantes peuvent, au moyen de l'eau et de l'air et sous l'influence de la lumière, produire des corps que la chimie considère comme simples ou élémentaires : le carbone, les terres et les métaux.

Malgré cela, nous voyons dix ans plus tard Burdach (6) relater ces merveilleuses expériences d'après lesquelles les substances végétales n'auraient été produites que par l'eau. Et comment Burdach apprécie-t-il ces expériences?

« Quand même, dit-il, ces observations n'auraient pas été faites avec tout le soin nécessaire, elles s'accordent néanmoins avec celles d'après lesquelles les plantes contiennent des principes particuliers qui ne se trouvent pas dans le sol, et viennent confirmer ce fait que les substances végétales sont formées essentiellement par l'eau. »

Ce qui précède suffit pour montrer que, même en 1840, la chimie physiologique n'existait réellement pas. Les transformations des corps, les rapports qui relient si étroitement la vie

---

(1) *Die Physiologie als Erfahrungs-Wissenschaft*, t. VI, p. 207 (1840).
(2) *Ibidem*, p. 485 et suiv.
(3) *Ibidem*, p. 540 et suiv.
(4) Tiedemann, *Physiologie des Menschen*, 1830, t. I, p. 362.
(5) *Ibidem*, p. 341 et 342.
(6) *Ibidem*, p. 341 et 342.

végétale et la vie animale, la migration de la matière dans sa simplicité grandiose, tout cela n'était pas encore connu. Les observations pourtant ne manquaient pas, mais il fallait une main hardie pour cueillir tous ces fruits qui avaient mûri peu à peu. L'esprit pénétrant de Liebig ne pouvait laisser plus longtemps inaperçus les principes généraux ressortant de cette grande variété de faits. D'une main habile il sut séparer la paille d'avec le grain, et de l'ensemble des matériaux ainsi réunis son génie eut bientôt déduit les procédés chimiques de l'organisme animal et végétal. Depuis 1839, il s'occupait des applications de la chimie aux questions physiologiques, et dès 1842 il avait acquis la ferme conviction que la physiologie se confondrait un jour avec la chimie, comme celle-ci s'était déjà confondue avec la physique.

A Giessen, il ne manqua pas de circonstances qui attirèrent l'attention de Liebig vers l'étude de la physiologie. Cette université comptait alors parmi ses professeurs un philosophe de la vieille roche, J.-B. Wilbrand, qui enseignait à la fois la botanique, la zoologie, l'anatomie et la physiologie. Pour lui, le microscope n'était que des lunettes compliquées, et la chimie n'était que d'une importance très-secondaire pour la physiologie ; la physiologie devait connaître les théories chimiques, mais seulement pour bien voir que les lois de la vie organique sont aux lois de la chimie ce qu'est la nature organique à la nature inorganique (1). Les actions chimiques ne pouvaient exercer qu'une influence perturbatrice et destructive sur les métamorphoses organiques, et les acides et les sels que l'on trouve dans les substances végétales n'étaient que le produit de cette influence perturbatrice (2).

La maladie n'était, suivant lui, que la lutte entre les actions chimiques et les procédés organiques de la vie, et ce n'était qu'après la mort que ces actions chimiques prenaient le dessus et donnaient naissance à de nouveaux corps qui n'existaient pas pendant la vie (3). La respiration n'était qu'une fonction solaire continuée par la terre, l'air et l'eau, ou plutôt par l'intermédiaire de ces éléments (4).

L'oxygène—la pureté de l'air—n'était pas, dans la respiration, l'agent vivifiant, mais cet agent n'était autre que la lumière contenue dans l'air (5). Par suite, la différence entre le sang artériel et le sang veineux ne consistait pas simplement en une légère différence dans la proportion d'oxygène contenu dans ces deux sangs, mais cette différence même mettait hors de doute une transformation intime (6).

Ces citations suffisent. Y a-t-il lieu de s'étonner après cela que Liebig, possesseur d'une méthode de recherche si exacte, ait d'abord tourné ses armes contre cette manière d'envisager la physiologie, qui, d'après Wilbrandt, n'était que le résultat de l'étude de la nature et de la philosophie appliquée à l'observation?

« On ne peut attribuer, dit Liebig, dans la préface de la première édition de sa *Chimie animale* (1842), qu'à la méthode de recherches employée par les physiologistes le peu de progrès qu'ils ont fait depuis un demi-siècle dans la connaissance des fonctions des organes les plus importants, de la rate, du foie, des diverses glandes. Si, pendant ces cinquante ans, ils ont mis au jour si peu de faits importants, cela est dû à leur ignorance des méthodes de la chimie, et c'est là certainement le principal obstacle qui s'oppose au développement de la physiologie et le principal reproche que l'on puisse faire à cette science. La physiologie repose sur deux branches principales : la physique physiologique, dont l'anatomie est la base, et la chimie physiologique qui s'appuie sur la chimie animale; la réunion de ces deux branches donnera naissance à une nouvelle physiologie qui sera à la physiologie actuelle ce qu'est la chimie de nos jours à celle du siècle dernier (7). »

La physiologie doit donc, d'après Liebig, s'approprier les méthodes de recherche de la physique et de la chimie. Elle doit, comme ces sciences, en observant un phénomène com-

(1) J. Wilbrand, *Allgemeine Physiologie*, 1833, p. 6.
(2) *Ibidem*, p. 8.
(3) *Ibidem*, p. 8 et 49.
(4) *Ibidem*, p. 54.
(5) *Ibidem*, p. 56.
(6) *Ibidem*, p. 62.
(7) *Chemische Briefe* (Volksausgabe), 1865, p. 191.

plexe, le ramener tout d'abord par l'observation à sa forme la plus simple. Elle doit toujours étudier d'abord les causes les plus immédiates et non les plus indirectes, et passer du connu à l'inconnu. Mais, en physiologie comme en pathologie, on a longtemps étudié les phénomènes les plus complexes avant de connaître les plus simples.

« On cherchait à expliquer la fièvre sans connaître le mécanisme de la respiration ; la chaleur animale sans tenir compte de l'influence de l'atmosphère, les fonctions de la bile dans la digestion sans connaître la bile elle-même. On s'occupait de cette question tant controversée et en elle-même si futile et si peu importante des causes premières de la vie, lorsqu'on connaissait à peine les causes immédiates des phénomènes vitaux les plus simples » (1).

Dans la troisième édition de sa *Chimie animale* (1846), Liebig expose, dans un chapitre particulier intitulé *la Méthode*, les rapports qui rattachent la chimie et la physique à la physiologie et à la pathologie. La suite montra avec combien de justesse il avait déterminé les limites de chacune de ces sciences. Il suffit de jeter un coup d'œil sur un des traités de physiologie publiés de 1850 à 1860 pour voir avec quelle rapidité cette science s'est approprié les méthodes de recherche de la physique et de la chimie. On trouve dans ces ouvrages une inspiration autrement puissante que dans les anciens.

Il était réservé à Liebig de comprendre dans toute sa simplicité la nutrition des végétaux, de reconnaître le rôle qu'elle joue dans la nature, et de faire ressortir de la façon la plus nette les liens qui la rattachent à la vie animale.

« Je me souviens, raconte-t-il dans les derniers temps de sa vie (2), qu'il y a bien des années, pendant une promenade sur la route de Berchtesgaden au Kœnigssee, une observation des plus simples me conduisit à reconnaître l'origine du carbone des végétaux. La plus grande confusion régnait alors au sujet de cette origine, et il était difficile de sortir de la théorie de l'humus. Sur le chemin dont je parle, la nature elle-même a placé une preuve de ce fait que le carbone des plantes ne peut provenir que de l'acide carbonique. Il y a là en effet des blocs de rochers détachés des montagnes environnantes et sur lesquelles croissent des arbres de 10 à 12 mètres de hauteur. Les racines de ces arbres, enchâssées dans les fentes étroites de ces rochers, ne sont recouvertes que de mousse et d'une couche de terre, épaisse à peine de quelques millimètres, qui n'est formée que de poussières accumulées peu à peu. On ne peut supposer qu'une pareille végétation tire son carbone de l'humus.

« Il ne manque pas de faits de ce genre qui viennent nous révéler les lois de la nutrition des végétaux; il ne faut qu'un peu de bonne volonté pour les apercevoir. »

La découverte qui a rendu Liebig immortel était encore comprise dans cette expérience de Van Helmont (3), dans laquelle le poids d'une branche de saule s'était en cinq ans accrue de 159 livres, tandis que la terre dans laquelle elle avait poussé n'avait perdu que 2 onces. Lorsque Liebig eut trouvé dans la nature inorganique les premières sources de la nutrition des plantes, lorsqu'il eut fait des recherches précises sur la nutrition des animaux et sur les sécrétions animales, les liens qui rattachent l'un à l'autre les deux organismes ne pouvaient plus demeurer cachés à ses yeux. Le rideau dut se lever, et le cercle des transformations de la matière, éternel et immuable, lui apparut dans sa grandiose simplicité comme une vérité évidente et indiscutable. Ce furent des années importantes que 1840 et les années qui suivirent. C'est en 1840 que Liebig fit paraître ses *Applications de la chimie à l'agriculture et à la physiologie* ; en 1842 qu'il fit paraître *la Chimie animale* ; ces deux ouvrages forment ensemble un tout d'où ressortent nettement les théories de la migration des éléments dans l'organisme, des rapports qui relient la nature organique à la nature inorganique et de l'éternité de la matière. C'est dans cette même année (1842) que parut le premier mémoire du docteur Mayer sur la production de la force et sur les rapports qu'il y a entre le mouvement et la chaleur; ce grand développement de nos connaissances devait donner à la physiologie une impulsion puissante et inattendue.

Cela nous conduirait trop loin de donner tout le détail des nombreux faits contenus dans

(1) *Chemische Briefe* (Volkausgabe), 1865, p. 285.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIII, p. 110.
(3) Kopp's *Geschichte des Chemie*, t. I, p. 120.

la *Chimie animale* de Liebig, mais il y a quelques points que nous ne pouvons nous dispenser de signaler. Liebig attribue sans hésiter la production de la chaleur animale aux réactions des principes constituants des aliments sur l'oxygène répandu dans tout le corps par la circulation du sang. Il divise les aliments en aliments plastiques et en aliments respiratoires. Il déclare que les corps gras se forment dans l'organisme aux dépens des hydrates de carbone introduits sous forme de nourriture.

Lavoisier avait bien, le premier, envisagé la production de la chaleur animale comme une combustion; mais il supposait que cette oxydation n'avait lieu que dans les poumons; il attribuait la chaleur produite à la respiration seule, et ramenait ainsi le phénomène à des bornes trop étroites. Ses vues ne furent guère adoptées par les physiologistes. Plus tard on attribua la production de la chaleur aux actions du système nerveux, opinion que Liebig réfute en ces termes (1) :

« Admettre que l'action du système nerveux donne naissance à un échange d'éléments, c'est comme si l'on admettait qu'un mouvement, une action quelconque puisse se produire du néant. Mais le néant ne peut produire aucune force, aucune action. »

Il en est de même de l'opinion d'après laquelle la contraction des muscles produirait de la chaleur, et d'où l'on est parti pour aller jusqu'à prétendre qu'une partie de la chaleur animale est due aux mouvements mécaniques du corps. Mais peut-il se produire des mouvements sans une certaine dépense de force qui se transforme en mouvement? Or par quoi est produite cette force? A cette question, Liebig répond (2) :

« La seule cause connue de l'activité vitale des animaux aussi bien que des végétaux est une action chimique; vient-on à s'opposer à cette action, les phénomènes vitaux cessent de se produire et prennent une autre forme. »

Cette opinion si nettement émise a, il est vrai, trouvé bien des contradicteurs, mais on peut dire que cela n'a fait que contribuer au progrès de la physiologie; car toutes les discussions qui se sont produites et toutes les recherches entreprises à ce sujet ont conduit à ce résultat que l'on ne peut assigner à la chaleur animale d'autre source que les transformations moléculaires, les mouvements chimiques qui s'accomplissent dans l'organisme.

Mais on arriverait à des résultats complétement faux, si l'on cherchait l'effet calorifique des différents aliments d'après leur chaleur de combustion. Il faut d'abord connaître dans toute leur variété les transformations moléculaires qui se produisent, car les quantités de chaleur produites par un aliment, le sucre de canne par exemple, doivent être differentes suivant que nous les brûlons directement ou qu'il a préalablement passé par toute la série des transformations qu'il éprouve dans l'organisme, quoique, dans les deux cas, les produits extrêmes soient les mêmes. Dans son dernier travail sur ce sujet, Liebig (3) combat avec raison l'opinion de Frankland, qui prétend déduire de la chaleur de combustion des différents aliments leur capacité à produire de la force musculaire.

Le phénomène n'est pas aussi simple que cela; le mouvement moléculaire ne peut être comparé à une combustion sous une chaudière de machine à vapeur. Prenons du sucre de canne, laissons-le d'abord fermenter; transformons par oxydation l'alcool produit en acide acétique, l'aldéhyde en acide formique, et enfin l'acide acétique en acide carbonique et en eau; la somme des quantités de chaleur produites ne sera pas égale à celle que produit la combustion directe du sucre, et certainement la décomposition progressive du sucre dans l'organisme a plus d'analogie avec cette combustion graduée qu'avec la combustion sous une chaudière (3). Liebig a donc raison de dire :

« Dans les déterminations des chaleurs de combustion, le travail de combustion est d'une grande importance, si une partie de ce travail est employée à vaincre des obstacles; elle ne se transforme pas en chaleur. »

En 1838, Mulder (4) écrivait :

« Les herbivores ont une nourriture analogue à celle des carnivores; tous deux se nour-

---

(1) *Thierchemie*, 3e Auflage, p. 37.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIII, p. 173 et suiv.

(3) *Ibidem*, t. CLIII, p. 172.

(4) J. Moleschott, *Kreislanf des Lebens*, 1852, p. 96.

rissent d'albumine, les uns d'albumine végétale, les autres d'albumine animale; mais l'albumine joue dans les deux cas le même rôle. »

Cette importante découverte devait imprimer une autre direction à la théorie de la nutrition.

S'appuyant sur l'analyse d'un grand nombre d'espèces d'albumine animales et végétales, Liebig proclama non-seulement l'analogie, mais encore l'identité de toutes ces substances, ce que néanmoins Mulder et Berzélius considérèrent comme insuffisamment démontré.

Si aujourd'hui encore la composition moléculaire de l'albumine n'est pas établie, si l'identité de toutes les especes d'albumine avancée par Liebig et la théorie de la protéine de Mulder n'ont pas été confirmées, personne ne doute plus de l'exactitude de la plus importante des propositions énoncées par Liebig, à savoir : « Que le corps des animaux ne peut donner au sang que la forme (1). » (*Dass der Thierkœrper sein Blut nur der Form nach schaffen kann.*)

« Le corps des animaux est un organisme d'un ordre élevé dont le développement commence avec l'assimilation des produits composés de la vie végétale Dans la série infinie de combinaisons qui s'étend depuis les éléments nutritifs des plantes, l'acide carbonique, l'ammoniaque et l'eau, jusqu'aux parties constituantes les plus complexes de la cervelle des animaux, on ne peut découvrir aucune interruption, aucun vide. Le premier aliment des animaux est le produit de l'activité créatrice de la plante (2). »

La théorie avancée par Liebig au sujet de la production de la graisse dans le corps au moyen des hydrates de carbone donna lieu à une vive discussion. Boussingault, Dumas et Payen combattirent les idées de Liebig, mais cette lutte eut pour résultat la confirmation même de ses vues (3).

« Le plus grand service que Liebig ait rendu, suivant moi, à la théorie des transformations moléculaires, écrivait Moleschott en 1852, est d'avoir montré comment se forme la graisse dans l'organisme animal (4). La théorie de Mulder sur la formation de l'albumine dans les plantes et celle de Liebig sur la formation des matières grasses sont deux conquêtes scientifiques qui, à elles seules, suffiraient à mériter à notre siècle une place glorieuse dans l'histoire de la science. »

Dans son dernier travail, Liebig (5) combat encore cette nouvelle idée que la graisse est un produit de décomposition de l'albumine et que l'acide lactique se forme dans le lait par suite d'une oxydation de la matière grasse. « Ce que nous savons avec certitude, dit-il, c'est que, chez les herbivores, l'albumine et les hydrates de carbone doivent contribuer également à la production de la graisse; mais je considère comme presque impossible de déterminer d'une façon décisive si le produit de décomposition non azoté qui se transforme en graisse provient de l'albumine ou des hydrates de carbone. On doit, dans ce genre de recherches, faire entrer en ligne de compte la nature des animaux et ne pas se contenter de supposer que les actions qui se produisent dans le corps d'un herbivore sont les mêmes que celles qui ont lieu dans le corps d un carnivore. »

Dans la première et la seconde édition de la *Chimie animale* se trouvent deux chapitres qui n'ont pas été reproduits dans les éditions suivantes; ils ont pour titre : « Le procédé chimique de transformation des organes (6), et Les phénomènes de mouvement dans le corps des animaux (7). Dans le premier, Liebig part de ce principe que les composés azotés de l'organisme animal, quelque différents qu'ils soient dans leur composition, dérivent tous de la protéine. Le développement du poussin dans l'œuf de poule le démontre assez clairement. Il avance en outre que l'acte de la digestion est indépendant de l'activité vitale, qu'il se produit uniquement par l'intermédiaire d'actions chimiques d une façon analogue aux

(1) *Chimie animale*, 3e édition, p. 60
(2) *Ibidem*, p. 60, 61.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie;* t. XLV, p. 112; t. XLVIII, p, 126; t. XLI, p. 241.
(4) *Kreislauf des Stoffs*, 1852, p. 109.
(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIII. p. 216 et suiv.
(6) *Thierchemie*, 2te Auflage, p. 95.
(7) *Ibidem*, p. 177.

procédés que l'on désigne sous le nom de fermentation, de décomposition et de putréfaction, puisque tous les corps qui arrêtent la fermentation arrêtent aussi la digestion.

S'appuyant sur ces faits, Liebig cherche à déterminer analytiquement les principales métamorphoses qui ont lieu dans l'organisme animal. Car, s'il est vrai que le sang ou ses éléments servent à former toutes les parties du corps des animaux et que les organes sont à chaque instant de la vie transformés en de nouvelles substances par l'action de l'oxygène, il faut nécessairement que les sécrétions du corps des animaux contiennent les produits de cette transformation.

Il n'attache pas à ses formules plus d'importance qu'elles n'en pouvaient avoir d'après l'état de la chimie à cette époque, il ne les considère que comme des points de repère, comme des essais préliminaires destinés à indiquer la voie que l'on devra suivre pour atteindre le but cherché, « ce but, dit-il vers lequel nous dirigeons nos efforts, peut et doit être atteint (1). »

Et aujourd'hui que la chimie organique a fait de si grands progrès, que l'analyse chimique appliquée à la physiologie animale a reçu tant de perfectionnements et que l'appareil à respiration de Pettenkofer permet de doser les gaz émis et absorbés par la peau et les poumons, nous voyons un grand nombre de nos meilleurs observateurs travailler dans la voie que Liebig avait, il y a trente ans, indiquée comme la seule susceptible de conduire au résultat cherché.

Le chapitre sur les phénomènes de mouvement dans le corps des animaux n'a pas non plus été reproduit dans les dernières éditions. A l'âge de soixante sept ans, Liebig revint sur ce sujet, il réfuta les vues de Frankland et d'autres sur l'origine de la force musculaire : « Si cette force a son siége dans le muscle lui-même, elle n'est pas produite par une combustion analogue à celle qui a lieu dans une machine à vapeur, et elle ne peut être que le résultat d'une transformation moléculaire, c'est-à-dire d'un mouvement des particules mobiles de l'intérieur du muscle. » (2) « La plante est un magasin de force solaire qui s'y est accumulée pendant son développement ; cette force, absorbée dans les aliments de l'animal, apparait de nouveau dans le corps de celui-ci et ce sont ses actions diverses qui déterminent et règlent la production de tous les phénomènes de la vie animale ; la découverte des lois qui régissent l'action de cette force doit, avant tout, être l'objet de nos recherches (3) ». Et, de même que trente ans auparavant, il attire l'attention sur la haute importance physiologique des produits des transformations accomplies dans l'organisme, de la créatine, de l'hypoxanthine, de l'acide inosique, etc. Il s'étend sur l'action indiscutable du bouillon, de l'extrait de viande qui déjà étaient connus des médecins depuis des siècles. « Il est impossible, dit-il en parlant de ces corps, de remplacer par ces éléments l'albumine dans ses fonctions, mais ils sont encore doués d'activité lors même qu'ils ne sont pas accompagnés d'albumine ; ce sont des aliments qui épargnent du travail et qui, dans un certain sens, excitent les forces (4). »

Mais les services rendus à la physiologie et à la pathologie par Liebig ne viennent pas seulement de ce qu'il a, avec une pénétration merveilleuse, fait voir quels étaient les problèmes que devait se poser tout d'abord la chimie physiologique et indiqué les méthodes à suivre pour arriver à les résoudre, de ce qu'il a fait ressortir les rapports qu'il y a entre la plante et l'animal, de ce qu'il a posé les bases de la théorie de la production de la chaleur animale et de la formation des matières grasses (5), de ce qu'il a plus tard étudié l'origine de la force musculaire en envisageant cette question d'une façon plus générale qu'on ne l'avait fait jusqu'alors, il a encore contribué puissamment aux progrès de la chimie physiologique par les nombreuses recherches expérimentales qu'il a, soit exécutées lui-même, soit confiées à ses élèves.

Par ses recherches vraiment classiques sur le suc musculaire, publiées en 1847 (6), il attira pour la première fois l'attention des chimistes et des physiologistes sur les produits du re-

(1) *Thierchemie*, 2te Auflage, p. 131.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIII, p. 157.
(3) *Ibidem*, p. 179.
(4) *Ibidem*, p. 213.
(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXII, p. 257.
(6) *Ibidem*, p. 207.

nouvellement des éléments de l'organisme, produits auxquels il attacha jusqu'à la fin de sa vie une grande importance au point de vue de la physiologie. Ce travail prouva d'une manière frappante que les liquides et les tissus de l'organisme animal peuvent être l'objet de recherches exactes et fit voir tout ce qu'il y a à attendre de ce champ encore à peine exploré. Combien de recherches entreprises plus tard par ses élèves ou par d'autres sur le foie, la rate, le cerveau, le rein, ont eu sa méthode pour base. Il dota la chimie animale d'un excellent procédé de dosage de l'urée et c'est alors seulement qu'il fut possible d'étudier d'une façon approfondie la migration des éléments dans l'organisme. Quel service n'a-t-il pas rendu à l'humanité en créant la fabrication de l'extrait de viande! Quel précieux présent a-t-il fait aux convalescents dans sa soupe de viande, préparée, à l'aide de l'acide chlorhydrique, avec de la viande crue! Combien les jeunes enfants se nourrissent-ils volontiers de son lait artificiel, composé d'après la constitution même du lait de femme! Puissent nos épouses apprendre bientôt à employer le thermomètre en même temps que la cuiller, afin que ce présent si précieux que notre grand maître a fait à l'enfance passe, pour ainsi dire, dans le sang de la nation et que partout où il y a des enfants on accueille cette nourriture bienfaisante dont malheureusement bien peu de mères ont encore adopté l'usage.

Le génie de Liebig a entraîné à sa suite toute une génération! On pourrait lui mettre dans la bouche le mot de Paracelse : « Vous devez tous me suivre, et ce n'est pas à moi de vous suivre ; je serai le chef d'une nouvelle monarchie. »

COMPTES-RENDUS

DES

MÉMOIRES PUBLIÉS DANS LE BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE BERLIN

Par Frédéric Reverdin.

Sur une nouvelle propriété de la glycérine.

Par M. R. Godeffroy.

L'auteur, en examinant un échantillon de glycérine pure, a trouvé que celle-ci chauffée à 150 degrés brûle avec une flamme bleue, sans odeur et sans laisser de résidu. Cette glycérine possédait un poids spécifique de 1.2609.

Grâce à cette propriété, la glycérine d'un poids spécifique encore moins élevé peut être allumée, avec une mèche, sans répandre la moindre odeur, même au moment où l'on éteint.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1566.)

Sur le nitrobenzol et la nitrosonaphtaline.

Par M. Adolphe Bæyer.

La découverte d'un grand nombre de combinaisons aromatiques nitrosées a fait entrevoir l'existence des composés nitrosés des corps les plus simples du groupe aromatique, soit de la nitrosobenzine et de la nitrosonaphtaline.

La nitrosobenzine ne peut pas se préparer par l'action de l'acide nitreux sur la benzine, car ces deux substances ne réagissent pas l'une sur l'autre. On a cherché souvent à l'obtenir au moyen des combinaisons chlorées et bromées de l'oxyde d'azote, sans arriver à un meilleur résultat.

La combinaison bromée et l'oxyde d'azote, $NOBr$, réagit très-lentement sur la benzine ; il y a formation de bromure de benzine et dégagement d'oxyde d'azote ; si l'on opère à froid et qu'on prélève de temps en temps une petite quantité du produit de la réaction, pour l'examiner, on remarque à un moment donné une odeur d'essence de moutarde, à laquelle succède, au bout de peu de temps, l'odeur du bromure de benzine. En tenant compte de ces observa-

tions, l'auteur a cherché à produire la nitrosobenzine dans des conditions telles qu'il ne se présente ni du brome, ni de l'acide bromhydrique dans le produit de la réaction.

Nitrosobenzine. — Lorsqu'on ajoute une solution de NOBr dans la benzine à une solution de mercure-phényle dans le même dissolvant, le liquide prend une coloration verte et il se dépose des cristaux incolores, probablement du bromure de mercure-phényle, tandis qu'on perçoit une odeur d'essence de moutarde.

La solution, filtrée et distillée avec de l'eau, donne une solution verte de laquelle on ne peut pas séparer la substance verte, car une partie distille avec la benzine, tandis que le reste paraît se décomposer.

La solution verte présente les caractères suivants: chauffée avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, elle donne de l'aniline; chauffée avec de l'acétate d'aniline pendant quelque temps, elle donne de l'azobenzine.

Les alcalis étendus ne détruisent pas la matière verte; l'acide chlorhydrique concentré la décompose en donnant une solution rouge jaune, et l'acide sulfurique concentré en donnant une coloration rouge violet très foncé.

L'aniline et l'azobenzine prennent naissance d'après les équations suivantes:

$$C^6H^5(NO^2) + 2H^2 = C^6H^5.NH^2 + H^2O$$

$$C^6H^5(NO) + (NH^2)C^6H^5 = C^6H^5N.NC^6H^5 + H^2O$$

Il est probable que la solution verte dont il vient d'être parlé renferme la nitrosobenzine qui se formerait d'après l'équation suivante:

$$Hg(C^6H^5)_2 + NOBr = Hg(C^6H^5)Br + C^6H(NO)$$

La benzine ne joue de rôle dans cette réaction que comme dissolvant, et ce qui le prouve c'est que l'action est la même si l'on remplace la benzine par le chloroforme ou par le sulfure de carbone. Le brome peut également être remplacé par le chlore en employant l'oxyde d'azote chloré NOCl.

La combinaison $SnCl^4 + 2NOCl$, qu'on obtient très-facilement en faisant passer des vapeurs d'eau régale sur du chlorure d'étain, se prête très-bien à la réaction dont il vient d'être parlé.

Ce composé se dissout sans décomposition dans le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme, etc.

Pour préparer la nitrosobenzine au moyen de ce réactif, il suffit d'ajouter une solution du composé en question à une solution de mercure-phényle jusqu'à ce qu'une addition subséquente fasse passer au brun la couleur verte de la solution.

Nitrosonaphtaline. — Pour préparer la nitrosonaphtaline, on dissout du mercure-naphtyle dans 50 parties de sulfure de carbone à chaud, et on y ajoute un mélange de brome et de sulfure de carbone, refroidi à — 20 degrés et saturé de gaz NO.

$$Hg(C^{10}H^7)_2 + NOBr = HgC^{10}H^7Br + C^{10}H^7(NO)$$

La couleur brune de NOBr passe immédiatement au brun vert, et, après distillation de la plus grande partie du sulfure de carbone, il se sépare une grande quantité de cristaux possédant probablement la formule:

$$C^{10}H^7HgBr$$

Les eaux-mères de ces cristaux donnent, après évaporation complète du sulfure de carbone, des cristaux rouge brun et une huile correspondant vraisemblablement à la formule:

$$C^{10}H^7Br$$

Les cristaux bruns renferment encore une quantité assez grande de combinaisons mercuriques; pour les en débarrasser, on les dissout dans une petite quantité de benzine bouillante et on ajoute, à la solution, de la ligroïne jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité.

La solution filtrée donne, par évaporation, des cristaux dépourvus de mercure et qui sont sans doute composés de nitrosonaphtaline. Ce composé fond a 84 degrés; il se décompose à 134 degrés, en donnant lieu à un fort dégagement de gaz.

La nitrosonaphtaline distille, avec la vapeur d'eau, en répandant une odeur semblable à celle de la nitrosobenzine et de la nitrosodiméthylaniline. Elle se combine à l'aniline pour

former une substance rouge, soluble dans l'acide sulfurique concentré, décomposable par les acides et les alcalis à chaud.

Cette substance, dissoute dans l'acide phénique et traitée avec de l'acide sulfurique, donne une coloration bleue qui prouve qu'elle contient le groupe nitroso.

L'auteur poursuit cette étude.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1638 et suiv.)

Sur la différence entre les points d'ébullition des combinaisons du diphényle et du diphénylène.

Par M. C. Græbe.

L'auteur a eu l'occasion de déterminer les points d'ébullition du diphénylène-kétone et du diphénylène-méthane. Ceci lui a permis de comparer les températures d'ébullition des combinaisons dans lesquelles deux groupes « phényle » sont liés entre eux par d'autres éléments ou d'autres groupes, avec celles des composés qui renferment 2 atomes d'hydrogène de moins et dans lesquelles les groupes « phényle » sont unis entre eux.

La table suivante montre combien la différence existant entre ces divers points d'ébullition est constante, d'autant plus qu'il faut tenir compte de la difficulté qu'on éprouve à déterminer d'une manière bien exacte des points d'ébullition si élevés.

Cette régularité permettra de prévoir le point d'ébullition d'une substance dont la composition est connue, et *vice versa*. Ainsi, en admettant que l'azophénylène de M. Rasenak possède la formule :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\right\} N^2$$

on peut prévoir que ce composé bout entre 333 - 334 degrés.

		TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION			TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION	DIFFÉRENCE
Éther phénylique....	$(C^6H^5)_2O$	246°	Oxyde de diphénylène......	$\left.\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix}\right\} O$	287 - 288°	41 - 42°
Diphénylméthane....	$(C^6H^5)_2CH^2$	261 - 262°	Diphénylène-méthane.	$\left.\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix}\right\} CH^2$	300 - 304°	39 - 42°
Sulfure de phényle...	$(C^6H^5)_2S$	292°.5	Sulfure de diphénylène......	$\left.\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix}\right\} S$	332 - 333°	39°.5-40°.5
Benzophénone.......	$(C^6H^5)_2CO$	295°	Diphénylkétone......	$\left.\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix}\right\} CO$	336 - 338°	41 - 43°
Stilbène............	$\begin{matrix} C^6H^5 - CH \\ C^6H^5 - CH \end{matrix}$	306 - 307°	Phénanthrène.......	$\begin{matrix} C^6H^4 - CH \\ C^6H^4 - CH \end{matrix}$	340°	33 - 34°
Diphénylamine......	$(C^6H^5)_2NH$	310°	Carbazol............	$\left.\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix}\right\} NH$	354°	44°

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1629 et suiv.)

Réduction du benzophénone.

Par M. W. Stædel.

M. Ph. Barbier a décrit, dans un récent mémoire (1), la réaction produite par la poudre de zinc sur le benzophénone à l'aide de la chaleur. Il n'obtient pas de diphénylméthane, mais un hydrocarbure liquide, bouillant à 270 degrés et se décomposant à 500 degrés non en an-

(1) *Comptes-rendus*, 5 octobre 1874.

thracène, comme ce serait le cas avec le diphénylméthane pur, mais en toluène et en un liquide épais.

L'auteur a obtenu par contre, en chauffant a une douce chaleur un mélange intime de benzophénone et de poudre de zinc, une grande quantité de diphénylméthane. Le diphénylméthane ainsi obtenu cristallise; il fond à 26 degrés, bout à 263 degrés, et possède l'odeur des oranges, odeur caractéristique du diphénylméthane. Il donne, par oxydation, du benzophénone.

L'auteur a obtenu ainsi 90 pour 100 de diphénylméthane de la quantité théorique. Il se forme, outre ce composé, deux hydrocarbures : le tétraphényléthylène et un hydrocarbure correspondant à la formule :

$$C^{26}H^{22}$$

L'acide diphénylméthane-disulfurique ou son sel de potasse donnent, par la fusion avec la potasse caustique, une substance cristallisant également bien dans l'eau, dans l'éther et dans l'alcool, et possédant probablement la formule :

$$(C^6H^4.OH)CH^2$$

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1480 et suiv.)

Sur l'éthyltoluène.

Par MM. Paul Jannasch et A. Dieckmann.

La synthèse de l'éthyltoluène peut s'opérer au moyen du parabromure de toluène, de l'iodure d'éthyle et du sodium. Comme dissolvant, on peut employer la benzine ; il ne faut pas opérer avec de grandes quantités de parabromure de toluène; on risque ainsi d'obtenir fort peu d'éthyltoluène.

L'éthyltoluène est liquide, il bout à 161-162 degrés. Pour s'assurer de la pureté de l'hydrocarbure, les auteurs l'ont soumis à l'oxydation ; ils ont obtenu de l'acide paratoluylique.

Traité à froid par l'acide nitrique fumant, l'éthyltoluène donne un liquide huileux qui laisse déposer, lorsqu'on l'évapore sur l'acide sulfurique, des cristaux magnifiques. Ces cristaux fondent à 52 degrés. Ils sont mélangés d'une huile qui correspond à la formule :

$$C^9H^{10}(NO^2)_2$$

tandis que les cristaux possèdent la formule :

$$C^7H^5.C^2H^5(NO^2)_2$$

Il en résulte que la combinaison liquide peut être considérée comme un isomère du composé binitré.

L'éthyltoluène soumis à la nitrification donne deux composés binitrés isomères ; il se comporte, par conséquent, comme le paraméthyltoluène, avec cette seule différence que les dérivés dinitrés de ce dernier sont tous deux cristallisables.

Les combinaisons binitrées de l'éthyltoluène peuvent être transformées en combinaisons trinitrées, fondant à 92 degrés, par l'action d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique.

La combinaison trinitrée ainsi obtenue est difficilement soluble dans l'alcool froid, facilement dans l'alcool chaud, et correspond à la formule :

$$C^9H^9(NO^2)_3$$

Les auteurs se proposent de soumettre les dérivés de l'éthyltoluène à une étude plus approfondie ; ils commenceront par l'étude de l'acide sulfoconjugué et par les dérivés mononitrés, monoamidés et monobromés.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1514 et suiv.)

Synthèse du méta-éthyltoluène.

Par M. E. Wroblevsky.

Cet hydrocarbure s'obtient en chauffant, pendant deux jours, dans un ballon à réfrigérant

ascendant, une solution éthérique de bromure d'éthyle C^2H^5Br et du métabromure de toluène (préparé avec la paratoluidine bromée) avec du sodium.

Le produit de la réaction soumis à la distillation donne un liquide bouillant à 158-159 degrés, possédant un poids spécifique de 0.869 à 20 degrés. Ce liquide incolore est la méta éthyltoluène $C^6H^4(C^2H^5)CH^3$.

Cet hydrocarbure, traité par un mélange oxydant composé de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, donne de l'acide isophtalique.

L'acide isophtalique ainsi obtenu est très-difficilement soluble dans l'eau; il fond à 300 degrés. Son sel de baryte, par contre, est très-soluble et possède la formule :

$$C^8H^4O^4Ba + 3H^2O$$

L'acide sulfurique transforme le méta-éthyltoluène en deux acides sulfocongués, α et β.

Le sel de baryte de l'acide α est difficilement soluble dans l'eau; il possède la formule :

$$(C^6H^3 . C^2H^5 . CH^3 . SO^3)_2Ba + 6H^2O$$

Le sel β, qui contient 3 molécules d'eau, est très-soluble. Ces deux composés cristallisent facilement.

L'auteur décrira prochainement d'autres dérivés du méta-éthyltoluène.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1680 et suiv.)

Sur les acides nitroliques et leurs isomères.

Par MM. V. Meyer et J. Locher.

(Voir *Moniteur scientifique*, 1874, p. 909 et suiv.)

L'acide propylnitrolique se prépare comme l'acide éthylnitrolique et possède exactement les mêmes caractères.

La décomposition de l'acide propylnitrolique, en particulier, présente une analogie frappante avec celle de l'acide éthylnitroliqué.

Les auteurs ont renfermé, en même temps, dans deux petits tubes de verre, des quantités égales de ces deux acides; au bout de quatre semaines, ils ont observé un commencement de décomposition dans chacun des tubes qui se remplirent de vapeurs rutilantes; la décomposition, qui avait commencé au bout du même laps de temps pour chacun des acides, se termina aussi simultanément quelques jours après. Le contenu des tubes se présente alors sous la forme d'un liquide d'un vert foncé.

Les produits de décomposition de l'acide propylnitrolique sont : de l'azote, de l'acide hypoazotique et de l'acide propionique.

Les acides nitroliques peuvent acquérir une grande stabilité si on les conserve en présence de matières poreuses qui absorbent immédiatement les premiers produits de décomposition qui pourraient se former.

Action de l'acide nitreux sur le pseudonitropropane. — L'acide nitreux réagit violemment sur le pseudonitropropane et donne un produit qui se distingue par toutes les propriétés des acides nitroliques.

Les auteurs ont supposé qu'il se produisait, dans ce cas, un isomère de l'acide propylnitrolique, et l'expérience est venue, en effet, confirmer leur hypothèse.

On prépare le pseudonitropropane en faisant agir le nitrite d'argent sur l'iodure de pseudopropyle; le produit de la réaction consiste en éther pseudopropyle-nitreux et en pseudonitropropane. On distille le produit de la réaction, on recueille les parties bouillant à la température moyenne et on précipite le pseudonitropropane à l'état de sel de soude, au moyen d'une solution alcoolique de soude caustique.

Pour préparer le produit de l'action de l'acide nitreux sur le pseudonitropropane, on dissout ce dernier dans une solution aqueuse et concentrée de potasse caustique, on y ajoute un peu plus d'une molécule de nitrite de soude en solution aqueuse et de l'acide sulfurique étendu; il faut avoir soin de refroidir lorsqu'on fait cette dernière addition.

La solution devient bleu foncé et la combinaison (que les auteurs appellent *pseudonitrolpropyle* pour rappeler à la fois son isomérie avec l'acide propylnitrolique et son manque de

réaction acide), vient se réunir à la surface du liquide sous forme de flocons légèrement bleuâtres.

Le précipité réuni sur un filtre, bien lavé et séché, peut déjà être considéré comme chimiquement pur.

Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

		Calculé pour $C^3H^6N^2O^3$.		Trouvé.	
C	=	30.51	pour 100.	30.42	pour 100.
H	=	5.08	—	5.31	—
N	=	23.73	—	23.66	—
O	=	40.68	—	.....	—

Ce composé prend naissance d'après la formule empirique suivante :

$$C^3H^7NO^2 + HNO^2 = H^2O + C^3H^6N^2O^3$$

Le pseudonitrolpropyle est insoluble dans l'eau et les alcalis ; l'alcool et le chloroforme le dissolvent à chaud avec une magnifique couleur bleue semblable à celle du chlorure de cuivre ammoniacal.

L'éther dissout peu le pseudonitrol.

Ce composé dégage une odeur très-piquante ; il fond à 76 degrés en un liquide bleu foncé.

Les acides nitroliques sont caractérisés, comme cela a été dit précédemment, par leur solubilité dans l'eau, l'alcool et l'éther. On voit, par conséquent, que les propriétés physiques de l'isomère sont bien différentes.

En outre, les propriétés chimiques du pseudonitrol sont également très-différentes de celles des acides nitroliques.

Les acides nitroliques, traités par l'eau et l'amalgame de sodium, se décomposent immédiatement et avec violence, tandis que l'amalgame de sodium ne réagit pas sur le pseudonitrol en solution alcaline ou en solution acide.

La solution alcoolique seule se décolore sous l'influence de l'amalgame et d'une douce chaleur ; il se sépare un sel de soude et il se forme un nitrite.

Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, le pseudonitrol donne un gaz qui éteint la flamme, tandis que les acides nitroliques donnent du protoxyde d'azote pur.

Les alcalis sont sans action à froid sur le pseudonitrol ; à chaud, la combinaison fond en prenant une couleur bleue ; il se dégage de l'azote et on obtient finalement un liquide incolore qui contient une grande quantité de nitrite.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 786 et suiv.)

Sur un nouveau mode de préparation de l'acide éthylnitrolique.

Par M. V. Meyer et J. Locher.

Les auteurs ont découvert une réaction qui vient servir à expliquer la constitution de l'acide éthylnitrolique. Ils avaient observé précédemment que l'action de l'acide nitreux sur les nitro-composés primaires n'est pas analogue à celle du même acide sur les composés secondaires, fait qui rappelle l'action également différente de l'acide nitreux sur les amines aromatiques primaires et secondaires.

Cette analogie a conduit les auteurs à supposer que, dans la formation des acides nitroliques, l'acide nitreux devait attaquer le groupe CH^2 des nitro-composés primaires, de même qu'il attaque le groupe CH^2 des amines primaires dans la formation des diazo-composés.

Si l'on exprime l'action première de l'acide nitreux sur l'aniline par l'équation suivante :

$$C^6H^5 - N\underline{|H^2 + N|}OOH = H^2O + C^6H^5 - N = N - O - H$$

on a beaucoup de raisons pour exprimer la formation de l'acide éthylnitrolique au moyen du nitroéthane pour la formule suivante :

$$\underbrace{\begin{array}{c}CH^3\\ |\\ C\,|\underline{H^2 \;+\; O}|\\ |\\ NO^2\end{array}}_{\text{Nitroéthane.}}\!NOH \;=\; H^2O \;+\; \underbrace{\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ C\left\{\begin{array}{l}= N - OH\\ - NO^2\end{array}\right.\end{array}}_{\text{Acide éthylnitrolique.}}$$

D'après cette équation, l'acide éthylnitrolique paraîtrait être un dérivé de l'hydroxylamine. Les auteurs ont donc cherché à préparer l'acide éthylnitrolique en faisant agir l'hydroxylamine sur le dibromnitroéthane et ils sont arrivés à un résultat qui est venu confirmer leurs prévisions.

$$\underbrace{\left.\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ C\left\{\begin{array}{l}= Br^2\\ - NO^2\end{array}\right.\end{array}\right\}}_{\text{Dibromnitroéthane.}} \;+\; H^2 = N - OH \;=\; 2HBr \;+\; \underbrace{\left\{\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ C\left\{\begin{array}{l}= N - OH\\ - NO^2\end{array}\right.\end{array}\right.}_{\text{Acide éthylnitrolique.}}$$

Action de l'hydroxylamine sur le dibromnitroéthane, — L'hydroxylamine libre s'obtient au moyen du sulfate, en dissolvant celui-ci dans l'eau et en le décomposant avec de l'eau de baryte.

On prépare l'acide éthylnitrolique, par cette méthode, en ajoutant, avec précaution, à la solution aqueuse d'hydroxylamine du dibromnitroéthane, on agite le mélange et, au bout de quelque temps, la solution prend une couleur jaune qui indique que la réaction a commencé; le liquide, d'alcalin qu'il était, devient acide.

La réaction est, en général, terminée au bout de douze heures. On agite alors la solution, après l'avoir additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique dilué avec de l'éther.

L'éther en s'évaporant abandonne l'acide nitrolique sous forme de prismes, imprégnés d'un peu de dibromnitroéthane qu'on peut facilement faire disparaître au moyen de l'acide sulfurique.

L'acide nitrolique ainsi obtenu est presque complétement pur; il suffit de le faire cristalliser une fois dans l'eau ou l'éther pour l'avoir chimiquement pur. On obtient ainsi 32 pour 100 de la quantité théorique d'acide nitrolique.

L'analyse a donné les résultats suivants :

		Calculé pour $C^2H^4N^2O^3$.	Trouvé.
C	=	23.08	23.27
H	=	3.85	4.13

Lorsqu'on fait agir l'hydroxylamine sur le monobromnitroéthane, on n'obtient aucun composé cristallisé.

Le nitroéthane, traité de la même manière, n'est également pas attaqué.

Le mode de formation de l'acide nitrolique qui vient d'être décrit permet de lui attribuer la ormule de constitution :

$$\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ C\left\{\begin{array}{l}= N - OH\\ - NO^2\end{array}\right.\end{array}$$

La formation de l'acide nitrolique par l'action de l'acide nitreux sur le nitroéthane, ainsi que ses propriétés, s'accordent très-bien avec la formule ci-dessus indiquée; cependant, une formule telle que :

$$\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ C\left\{\begin{array}{l}- O\\ - NH\\ NO^2\end{array}\right.\!\!>\end{array}$$

et d'autres s'accorderaient également, quoique moins facilement, avec le mode de formation qui vient d'être décrit.

Les auteurs se proposent d'examiner si l'on pourrait obtenir l'hydroxylamine par décomposition de l'acide éthylnitrolique.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1137 et suiv.)

Synthèse directe de l'anthraquinone.

Par M. J. PICCARD.

La formation de l'acide phtalique dans la fabrication de l'alizarine, formation signalée par MM. Weith et Binschedler (1), a engagé l'auteur à examiner si une réaction inverse ne conduirait pas à la synthèse de quelque hydrocarbure ou de quelque kétone simple. Cette synthèse aurait lieu par la méthode de Zincke, c'est-à-dire en enlevant à un chlorure en présence d'un hydrocarbure de l'acide chlorhydrique et, dans ce cas particulier, en éliminant de 1 molécule de chlorure phtalique et de 1 molécule de benzine, 2 molécules d'acide chlorhydrique.

$$C^6H^4(COCl_2 \quad + \quad C^6H^6 \quad = \quad C^6H^4 \left\{ \begin{array}{c} -\,CO\,- \\ -\,CO\,- \end{array} \right\} C^6H^4 \quad + \quad 2\,HCl$$

La réaction se passe, en effet, comme l'indique l'équation ci-dessus.

On chauffe dans un tube scellé à 220 degrés, et pendant douze heures, du chlorure phtalique, de la benzine et de la poudre de zinc. Le produit de la réaction, traité avec de la soude caustique et de l'alcool, a donné une quantité assez considérable d'anthraquinone.

Cette nouvelle synthèse et l'observation de MM. Weith et Binschedler, expliquent la transformation de l'anthraquinone en acide phtalique, et en un second produit correspondant à la formule :

$$C^6H^4(OH)_2$$

(pyrocatéchine, hydroquinone ou résorcine).

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1785 et suiv.)

Sur les pseudonitrols.

Par MM. V. MEYER et J. LOCHER.

Les auteurs ont montré que l'action de l'acide nitreux sur les nitro-composés primaires donnait naissance à un acide nitrolique, tandis que, dans les mêmes circonstances, le seul nitro-composé secondaire connu (pseudonitropropane) donnait une combinaison ne possédant pas de réaction acide, combinaison isomère de l'acide propylnitrolique et désigné sous le nom de *propylpseudonitrol*.

Les équations suivantes rendent compte de la formation des deux combinaisons isomériques :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^3 \\ C\,\underline{|H^2 \;+\; O|}\,N - OH \\ CH^2 \\ NO^2 \end{array}}_{\text{Nitropropane.}} \quad = \quad H^2O \quad + \quad \underbrace{\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^2 \\ C = N - OH \\ NO^2 \end{array}}_{\text{Acide propylnitrolique.}}$$

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^3 \\ C \left\{ \begin{array}{l} -\,\underline{|H \;+\; HO|} \\ -\,NO^2 \end{array} \right. \\ CH^3 \end{array}}_{\text{Pseudonitropropane.}} \Big\} - NO \quad = \quad H^2O \quad + \quad \left\{ \underbrace{\begin{array}{l} CH^3 \\ C \left\{ \begin{array}{l} -\,NO \\ -\,NO^2 \end{array} \right. \\ CH^3 \end{array}}_{\text{Propylpseudonitrol.}} \right.$$

Il parut intéressant aux auteurs de vérifier jusqu'à quel point ces réactions étaient susceptibles de généralisation, et pourraient servir à distinguer les composés contenant un radical alcoolique primaire de ceux qui contiennent un radical alcoolique secondaire.

Les auteurs ont, dans ce but, cherché à préparer un nitro-composé secondaire; ils ont transformé l'iodure de butyle secondaire, qu'on obtient au moyen de l'érithryle, en nitrobutane.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1874, p. 1128.

On traite l'iodure de butyle secondaire avec du nitrite d'argent sec mélangé avec du sable blanc.

La réaction est très-violente et il se dégage une grande quantité de gaz qui a été reconnu, par les auteurs, pour du butylène normal.

Le produit de la réaction fut distillé au bain d'huile et on obtint ainsi 39 grammes d'une huile plus légère que l'eau et consistant en un mélange de nitrobutane secondaire et de nitrite de butyle. La séparation de ces deux composés, par la distillation, est très-difficile ; les auteurs n'ont pas réussi à préparer le nitrobutane complétement pur.

Le corps qu'ils ont obtenu se présentait sous la forme d'une huile à odeur caractéristique et bouillant à 140 degrés.

Le butylpseudonitrol se prépare, au moyen de nitrobutane, exactement de la même manière que le propylpseudonitrol au moyen du pseudonitropropane.

On obtient une poudre blanche, amorphe, qui ressemble, à s'y tromper, au propylpseudonitrol. Sa composition, établie par l'analyse, $= C^4H^8N^2O^3$.

		Calculé pour $C^4H^8N^2O^3$.	Trouvé.
C	=	36.36 pour 100.	36.58 pour 100.
H	=	6.06 —	6.36 —
N	=	21.21 —	21.52 —
O	=	36.37 —	.....

Le butylpseudonitrol prend naissance en vertu de l'équation suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} -H \\ -NO^2 \end{array}\right. \\ | \\ CH^3 \end{array}\right\}}_{\text{Nitrobutane secondaire.}} + HO - NO = H^2O + \underbrace{\left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} -NO^2 \\ -NO \end{array}\right. \\ | \\ CH^3 \end{array}\right.}_{\text{Butylpseudonitrol.}}$$

Le butylpseudonitrol à l'état solide est blanc; il est bleu à l'état liquide. il est insoluble dans l'eau, les acides, les alcalis; il est soluble dans le chloroforme avec une couleur bleu foncé, et se sépare, par l'évaporation, du dissolvant sous forme de prismes transparents; il est peu soluble dans l'alcool et l'éther à froid.

Le butylpseudonitrol est doué d'une odeur pénétrante. Il fond à 58 degrés, tandis que le propylpseudonitrol fond à 76 degrés.

D'après ces recherches, on voit que la formation des pseudonitrols est une réaction caractéristique pour les nitro-composés secondaires, tandis que la formation de l'acide nitrolique caractérise les alcools primaires.

Les acides nitroliques prennent naissance grâce à la présence du groupe $CH^2 - NO^2$ dans les nitro-composés primaires; les pseudonitrols doivent leur formation à la présence du groupe $CHNO^2$ dans les nitro-composés secondaires, d'où l'on peut prévoir que les nitro-composés tertiaires ne donneront ni acides nitroliques, ni pseudonitrols, qu'ils ne seront pas attaqués par l'acide nitreux. C'est, en effet, ce qui a lieu.

Les auteurs ont fait encore diverses recherches pour vérifier la formule de constitution donnée aux pseudonitrols, formule d'après laquelle ces combinaisons seraient des nitro-nitroso-composés.

Les travaux de MM. Bæyer et Caro ont fait connaître un certain nombre de corps qui contiennent le groupe nitroso lié à 1 atome de carbone (acide nitrosomalonique, violurique, nitrosophénol). On a vu que dans ces composés le groupe nitroso. NO, se transforme par réduction en groupe amido (NH^2), et par oxydation en groupe nitro (NO^2).

Les auteurs avaient donc à examiner les produits de réduction et d'oxydation pour déterminer la constitution des pseudonitrols. Ils ont choisi, pour leur étude, le propylpseudonitrol.

Action de l'hydrogène statu nascendi *sur le propylpseudonitrol.* — La diamine (diamidopropane),

qu'on devrait obtenir par réduction du propylpseudonitrol, se décompose si facilement, en dégageant de l'acide nitreux, que sa préparation présente certaines difficultés. On ne peut employer comme réducteurs l'étain et l'acide chlorhydrique, car ils ne réagissent qu'à une température où le pseudonitrol se décompose complétement.

La seule manière possible d'opérer consiste à réduire le pseudonitrol en solution alcoolique au moyen de l'amalgame de sodium, et, même dans ce cas, les auteurs n'ont pas pu remarquer d'une manière certaine la formation du composé qu'ils désiraient obtenir.

La solution bleue se décolore peu à peu et il se sépare un sel sous forme de flocons blancs consistant en nitrite de soude. La solution filtrée renferme des substances douées d'une odeur ammoniacale, mais ne présentant aucune réaction caractéristique.

Action de l'acide chromique sur le pseudopropylnitrol. — Le pseudopropylnitrol s'empare, à l'oxydation, de 1 atome d'oxygène :

$$C^3H^6N^2O^3 + O = C^3H^6N^2O^4$$

L'acide chromique réagit déjà à une basse température sur le propylpseudonitrol.

On dissout 2 parties de pseudonitrol sec et finement broyé dans 16 parties d'acide acétique glacial, puis on y ajoute peu à peu, en chauffant légèrement, 4 parties $^1/_2$ d'acide chromique cristallisé. La réaction est terminée lorsqu'on voit, par le changement de couleur de la solution, que l'acide chromique est réduit.

On verse le produit de la réaction dans une grande quantité d'eau, et on neutralise l'acide acétique par un alcali. On peut retirer le produit oxydé en agitant le tout avec de l'éther ou en distillant. Ce dernier procédé est préférable, car la nouvelle combinaison passe avec les premières gouttes d'eau et à l'état pur.

Cette substance se présente sous la forme de cristaux blancs ; on l'obtient également en chauffant simplement le propylpseudonitrol.

Le nouveau composé séché sur du chlorure de calcium fut soumis à l'analyse et donna les résultats suivants, qui correspondent à la formule du nitropropane :

$$C^3H^6N^2O^4$$

		Calculé. pour $C^3H^6N^2O^4$.		Trouvé.	
C	=	26.87	pour 100.	27.00	pour 100.
H	=	4.48	—	4.92	—
N	=	20.90	—	20.63	—
O	=	48.15	—	.....	—

La densité de vapeur fut également déterminée.

Calculé.	Trouvé.
4.64	4.44

La dinitropropane se présente sous la forme de cristaux rappelant le camphre ; il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable ; peu soluble dans l'eau. Il fond à 53 degrés, et distille sans décomposition à 185°.5 ; le liquide distillé se prend immédiatement en une masse cristalline.

La formation du dinitropropane au moyen du propylpseudonitrol prouve que ce dernier renferme le groupe nitroso. Ce groupe se transforme en nitro d'après l'équation :

$$\underbrace{\left.\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} -NO \\ -NO^2 \end{array}\right. \\ | \\ CH^3 \end{array}\right\}}_{\text{Propylpseudonitrol.}} + O = \underbrace{\left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} -NO^2 \\ -NO^2 \end{array}\right. \\ | \\ CH^3 \end{array}\right.}_{\text{Dinitropropane.}}$$

Le dinitropropane ne possède pas de réaction acide, tandis que le mononitropropane est soluble dans les alcalis, ce qui prouve encore que le premier ne contient pas d'atome d'hydrogène uni au même atome de carbone que le groupe nitro.

Le dinitropropane peut être chauffé à une température de 185°.5 sans être décomposé, propriété que ne présente pas le pseudonitrol.

Les auteurs se proposent d'étudier l'action de l'hydrogène naissant sur le dinitropropane.
(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1506 et suiv., et p. 1613 et suiv.)

Diagnose des alcools primaires, secondaires et tertiaires.

Par MM. Victor Meyer et J. Locher.

Les composés décrits, dans les articles précédents, sous les noms d'*acides nitroliques* et de *pseudonitrols* fournissent un moyen très-simple de reconnaître si un alcool est primaire, secondaire ou tertiaire.

Lorsqu'on veut savoir, par exemple, si un iodure de la formule générale $C^nH^{2n} + 1 I$ contient un radical alcoolique primaire, secondaire ou tertiaire, il suffit de le distiller avec du nitrite d'argent et de traiter le produit distillé avec de la potasse et de l'acide nitreux; si l'on observe alors une coloration rouge (formation d'acide nitrolique), cela prouve qu'on avait à examiner un alcool primaire; si l'on obtient une coloration bleue, c'est qu'on avait affaire à un alcool secondaire; enfin, s'il n'y a pas de coloration, on peut être certain que le composé à examiner est un alcool tertiaire.

Il suffit d'avoir à sa disposition 0gr.3 à 0gr.5 d'un iodure $C^nH^{2n} - 1 I$ pour pouvoir déterminer avec sûreté si le radical alcoolique qu'il renferme appartient à la série primaire, secondaire ou tertiaire.

La réaction analytique s'opère le mieux par la méthode suivante: On place dans une petite cornue, de quelques centimètres de capacité et munie d'un tube de 4 à 5 pouces, une petite quantité de nitrite d'argent (quantité double du poids d'iodure) qu'on broie intimement avec un volume égal de sable blanc; on introduit ensuite l'iodure à analyser, on attend quelques minutes jusqu'à ce que la réaction, accompagnée d'un dégagement de chaleur, ait commencé, puis on distille à feu nu. Le produit distillé est recueilli dans un tube à réactif et, traité par la potasse et l'acide nitreux, donne les réactions caractéristiques.

Les auteurs donnent à l'appui un certain nombre d'analyses qui montrent combien cette méthode est rapide et sûre en même temps.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1510 et suiv.)

NOUVELLES

COMMUNICATIONS SUR LES PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE SALICYLIQUE (1).

Par H. Kolbe.

(Extrait du *Journal für praktische Chemie.*)

Traduit pour le *Moniteur scientifique* par M. Charles Baye.

Les observations qui suivent (p. 241) de Neubauer, aussi intéressantes au point de vue théorique qu'au point de vue pratique, me fournissent l'occasion de parler de quelques expériences que l'on y peut rattacher; elles ont pour objet les propriétés de l'acide salicylique.

Des observations antérieures avaient appris (2) que l'acide paraoxybenzoïque et l'acide benzoïque, isomères tous les deux avec l'acide salicylique, ne possèdent pas, comme ce dernier, la propriété d'empêcher la formation des champignons de la bière; il était donc très-vraisemblable qu'ils n'exerceraient aucune action sur la fermentation du sucre en présence de la levûre; cependant il n'était pas inutile de demander à l'expérience de trancher la question.

---

(1) Les personnes qui voudraient expérimenter l'acide salicylique de Kolbe en trouveront des échantillons au bureau du *Moniteur scientifique*. — Prix du flacon : 3 francs.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. X, p. 110, et *Moniteur scientifique*, septembre 1874.

J'ai commencé par faire quatre mélanges composés de 500 centimètres cubes d'une solution de sucre à 10 pour 100 et 4 grammes de bonne levûre de bière; à l'un d'eux j'ai ajouté 0^{gr}.25 d'acide salicylique, à l'autre même quantité d'acide paraoxybenzoïque, au troisième même dose d'acide oxybenzoïque, et j'ai laissé le quatrieme tel quel. Les verres-gobelets contenant les quatre liquides furent couverts de papier à filtre et placés sur des supports de bois dans une vaste étuve de tôle dont le fond était couvert de sable et où la température était maintenue sans interruption à 33°-35 degrés, au moyen d'une petite flamme de gaz.

Déjà au bout de six heures il commença à se dégager de l'acide carbonique et à se produire un trouble considérable dans tous les verres, sauf celui qui contenait la solution de sucre additionnée d'acide salicylique; cette solution resta claire du commencement à la fin.

La levûre de bière n'agissait pas énergiquement, et des doutes me vinrent au sujet de sa qualité; aussi ai-je recommencé et poursuivi ces essais avec d'excellente levûre fraîche que M. Brünings, de la célèbre brasserie de cette ville, eut l'obligeance de me procurer. On prépara une dissolution de sucre à 12 pour 100, avec du glucose du commerce, on la versa dans de larges verres-gobelets, à raison de 1,000 grammes par verre; chacun d'eux reçut en plus 5 grammes de levûre de bière et le mélange fut soumis à une agitation prolongée. L'un de ces liquides fermentescibles fut mélangé avec 0^{gr}.25 d'acide salicylique en solution aqueuse saturée à chaud, le second avec 0^{gr}.5 d'acide paraoxybenzoïque, le troisième resta pur de toute substance étrangère. Les trois verres-gobelets, couverts de papier, furent chauffés à 35 degrés dans l'étuve de tôle et maintenus aussi constamment que possible à cette température.

Six heures plus tard les bulles gazeuses qui venaient perler à la surface de la solution de sucre à laquelle on n'avait ajouté que de la levure témoignaient d'une fermentation avancée; la solution de sucre additionnée d'acide paraoxybenzoïque se trouvait dans le même état. Le mélange contenant 0^{gr}.25 d'acide salicylique était également en fermentation, mais le dégagement de gaz était loin d'être aussi fort que dans les deux autres vases.

La petite quantité de 0^{gr} 25 d'acide salicylique ne suffisait donc pas à neutraliser l'action des 5 grammes de levûre de bière sur les 120 grammes de sucre dissous. J'ajoutai donc, au bout de six heures, une nouvelle quantité d'acide salicylique, 0^{gr}.1, de telle sorte que le liquide fermentescible en contenait maintenant en tout 0^{gr}.35. Cette petite augmentation de la teneur en acide salicylique eut pour effet de diminuer visiblement le dégagement d'acide carbonique, sans cependant arrêter complétement la fermentation. Quatre heures plus tard on ajouta à la solution une nouvelle dose d'acide salicylique, 0^{gr}.15; alors seulement la fermentation cessa, le liquide commença à s'éclaircir, et le jour suivant il ne montrait aucune trace d'écume à la surface; la levûre gisait impuissante au fond du vase. La solution contenait encore une quantité notable de sucre et avait un goût sucré très-sensible.

0^{gr}.5 d'acide salicylique suffisent donc pour arrêter dans son cours la fermentation produite par 5 grammes de levûre et 120 grammes de sucre dans 1 litre d'eau; la même quantité d'acide paraoxybenzoïque, comme on l'a déjà fait observer, ne suspendait ni n'affaiblissait la fermentation.

Pour essayer si une plus grande quantité d'acide paraoxybenzoïque exercerait quelque influence, j'ai ajouté 0^{gr}.5 de cet acide au liquide qui en contenait déjà même dose depuis dix heures et qui gardait encore une saveur sucrée sensible; il en renfermait donc en tout 1 gramme; mais cette quantité considérable d'acide paraoxybenzoïque ne produisit aucun effet; vingt-quatre heures plus tard le liquide était encore en pleine fermentation.

Ce résultat concorde avec celui de précédents essais par lesquels le docteur Von Meyer et moi nous avons prouvé que l'acide paraoxybenzoïque et son isomère, l'acide oxybenzoïque, n'empêchent pas la formation du champignon de la bière en vases ouverts et n'opposent aucun obstacle à la décomposition de l'amygdaline par l'émulsine.

On est très-surpris de voir que l'acide paraoxybenzoïque ne possède aucune des propriétés antiseptiques de l'acide salicylique, propriétés très-prononcées et qui ont notamment pour effet d'arrêter la fermentation alcoolique; cette différence peut paraître étrange, car l'acide paraoxybenzoïque présente la même composition que l'acide salicylique; sous l'influence d'une

élévation rapide de température, il se décompose aussi facilement que ce dernier en acide carbolique (phénique) et en acide carbonique; on en fait la synthèse, à l'aide de l'acide carbonique et de l'acide carbolique, presque aussi facilement que celle de l'acide salicylique; on peut le retirer de cet acide par une réaction très-simple et qui s'accomplit très facilement. Il est impossible aujourd'hui d'expliquer la divergence de la propriété spéciale qui nous occupe, lorsque l'on considère la concordance des autres caractères.

Nous sommes ici en présence d'une de ces énigmes dont la clef nous sera certainement livrée quelque jour par quelque découverte faite peut-être sur une branche lointaine de la science.

Je considère actuellement comme inutile et vaine toute discussion sur la cause des différences de propriétés physiologiques de l'acide salicylique et de l'acide paraoxybenzoïque. Les formules de structure, qui, du reste, fournissent toujours aisément la solution des problèmes les plus embarrassants, ne seraient ici d'aucun seconrs, et la chimie la plus moderne ne pourrait interpréter ce phénomène.

Il n'est pas moins surprenant que l'acide salicylique ne jouisse de ces propriétés antiseptiques qu'à l'état de liberté, et que les solutions aqueuses de ses sels neutres paraissent tout à fait indifférentes.

J'avais observé, l'été dernier, qu'une petite addition d'acide salicylique à du lait doux retarda le moment où ce lait tourne à l'aigre, sans toutefois empêcher cette transformation, et j'avais réfléchi que l'acidité de l'acide salicylique devait jusqu'à un certain point accélérer celle du lait; la pensée me vint qu'un salicylate neutre, tel que le salicylate de soude en solution aqueuse, mélangé au lait, en retarderait la coagulation plus longtemps que l'acide salicylique libre, parce que l'acide lactique, cause de cette coagulation, se combinerait, au moment de sa naissance, avec la soude du salicylate de soude, tandis que l'acide salicylique, mis peu à peu en liberté, s'opposerait à la fermentation du sucre de lait et à la formation de l'acide lactique ou tout au moins la ralentirait.

Pour la même raison, je pensai que le salicylate de soude empêcherait la formation des champignons sur la bière exposée à l'air dans un vase à large embouchure, tout autant que l'acide salicylique lui-même; car l'acide du salicylate de soude serait mis en liberté par l'acide acétique, qui, dans ces circonstances, se produit rapidement dans la bière.

L'expérience a prouvé que ces deux prévisions n'étaient pas fondées. L'acide salicylique combiné à la soude n'empêche pas la formation des champignons dans la bière; si à côté de cette bière on en place une autre partie à laquelle on n'a rien ajouté, on observe que la fermentation ne commence pas une heure plus tard, dans la seconde, que dans la première; le salicylate de soude ne retarde pas non plus, si peu que ce soit, le moment où le lait tourne à l'aigre.

Ces observations permettaient de supposer *à priori* que le salicylate de soude n'empêcherait et ne retarderait pas non plus la fermentation alcoolique. Pour en acquérir la certitude, j'ai, exactement comme dans les expériences précédentes, mélangé 1000 grammes de la solution de glucose à 12 pour 100 avec 5 grammes de levûre de bière fraîche et avec une solution aqueuse de salicylate de soude, qui contenait exactement 1 gramme d'acide salicylique. On avait donc versé dans le liquide fermentescible deux fois la quantité d'acide salicylique qui, à l'état d'hydrate, suffit pour empêcher complétement la fermentation.

Malgré cette addition, le liquide, au bout de quelques heures, fermentait avec autant de vivacité et de persistance que le mélange de solution de sucre et de levûre, placé tout auprès pour faciliter la comparaison; on vit même plus tard de la levûre se former en grande abondance à la surface.

Loin d'empêcher la formation des substances organiques, la solution aqueuse de salicylate neutre de soude, abandonnée longtemps au repos, dans une bouteille bien fermée, a donné naissance à une riche végétation de conferves; par contre, des solutions aqueuses d'acide salicylique, à 2, à 1 et à 0,5 pour 1000 se sont conservées depuis six mois parfaitement claires et inaltérées.

Pour rechercher si d'autres combinaisons d'acide salicylique empêchent la fermentation alcoolique, j'ai mélangé 1000 grammes d'une solution de glucose à 12 pour 100 avec

5 grammes de levûre fraîche de bière et $0^{gr}.55$ d'essence de gaultheria, éther salicylo-méthylique pur préparé avec de l'acide salicylique et de l'alcool méthylique; cette quantité d'éther correspond à $0^{gr}.5$ d'hydrate. La fermentation se produisit aussi rapidement que dans une autre solution de sucre voisine, à laquelle on n'avait ajouté que de la levûre. L'éther méthylique de l'acide salicylique ne peut donc, pas plus que le sel de soude du même acide, suspendre l'action de la levûre.

Dans le cours des expériences précédentes, je fus conduit à rechercher expérimentalement quelle influence exercent sur la fermentation alcoolique d'autres combinaisons de l'acide salicylique, et notamment son alcool et son aldéhyde.

La saligénine et l'aldéhyde de l'acide salicylique, séparées de la salicine et de l'hélicine par l'émulsine, ne suspendent pas et anéantissent encore moins l'action de l'émulsine, même lorsque ces produits se sont rassemblés en quantité considérable dans les liquides; il est donc vraisemblable que ces combinaisons seront également indifférentes à la fermentation alcoolique.

En effet, un mélange de 1000 grammes de solution de glucose à 12 pour 100 et de 5 grammes de levûre de bière, après addition de 1 gramme de saligénine ou de 2 grammes de salicine, fermenta exactement comme sans cette addition.

L'aldéhyde de l'acide salicylique, dont j'ajoutai $0^{gr}.5$ à une semblable solution de sucre, contenant 5 grammes de levûre fraîche, fut aussi sans effet. Ici aussi la fermentation commença bientôt, mais il me parut qu'elle était un peu plus lente que dans la solution de sucre ne contenant d'autres corps étrangers que la levûre.

Après ces expériences, je voulus tenter encore un dernier essai avec l'acide crésotinique, homologue de l'acide salicylique. M. Ihle, qui étudie dans mon laboratoire la réaction de l'acide carbonique sur le crésol sodé et sur le crésol potassé, venait de préparer une grande quantité d'acide crésotinique avec le crésol sodé.

Le résultat répondit entièrement à mon attente. L'acide crésotinique (1) ralentit la fermentation, comme l'acide salicylique. Je mélangeai 1000 grammes d'une solution de glucose à 12 pour 100, préalablement additionnée de 5 grammes de levûre de bière fraîche avec une solution aqueuse et chaude de $0^{gr}.25$ d'acide crésotinique et je chauffai le tout à 35 degrés; la fermentation commença après quelques heures d'exposition à cette température, mais elle fut beaucoup moins violente que dans la solution de sucre ne contenant que de la levûre. $0^{gr}.25$ d'acide crésotinique furent donc impuissants à arrêter la fermentation, comme l'avaient été dans les mêmes conditions $0^{gr}.25$ d'acide salicylique.

Dans un second essai exécuté avec une nouvelle quantité de liquide fermentescible, j'employai deux fois autant d'acide crésotinique que précédemment, c'est-à-dire $0^{gr}.5$; alors la solution de sucre ne fermenta pas; aujourd'hui encore elle est parfaitement claire.

Je ferai remarquer que l'acide crésotinique employé est vraisemblablement un mélange d'acides crésotiniques isomères. Si M. Ihle parvient à séparer nettement ces acides, qui se ressemblent beaucoup entre eux, il répétera alors avec les combinaisons pures ces essais de fermentation, et il examinera si les unes agissent plus énergiquement que les autres. Je fais actuellement préparer de grandes quantités d'acide thymotinique et d'acide eugentinique, pour essayer si ces combinaisons, voisines de l'acide salicylique, sont capables d'exercer quelque influence sur la fermentatiou alcoolique.

J'ai déjà commencé, avec M. le docteur von Meyer, à rechercher quelles peuvent être les propriétés antiseptiques de quelques combinaisons qui se rattachent à l'acide salicylique, mais dans un autre sens, c'est-à-dire de ses divers dérivés, tels que l'acide chloro-nitro-oxysalicylique, tannique, etc., puis particulièrement de l'acide chlorosalylique et l'acide salilique.

D'après un essai préliminaire, l'acide chlorosalilique paraît posséder, à peu près au même degré que l'acide salicylique, la propriété d'empêcher la fermentation du sucre. Il est pos-

---

(1) La solution d'acide crésotinique était complétement exempte d'acide salicylique; le crésol employé à sa préparation avait été débarrassé de toute trace de phénol par un procédé très-simple employé avec succès par M. Ihle.

sible aussi que l'acide salicylique soit fortement antiseptique. 1 litre de solution de sucre à 12 pour 100, mélangé de 5 grammes de levûre de bière, à la température de 35 degrés, présenta au bout de peu de temps une violente fermentation, malgré l'addition de $0^{gr}.5$ d'acide benzoïque. Le double d'acide benzoïque, 1 gramme, n'empêche pas non plus la fermentation, mais l'affaiblit considérablement.

S'il est permis de tirer une conclusion générale des observations rassemblées jusqu'à ce jour, il semblera que l'acide salicylique libre est seul antiseptique, mais que les acides isomères (paraoxybenzoïque et oxybenzoïque), les sels et l'éther de l'acide salicylique, ainsi que les combinaisons chimiques de la même famille, comme la saligénine, l'acide salilique et la salicine ne le sont pas.

Ces curieuses propriétés de l'acide salicylique, jointes à une heureuse absence d'odeur et presque de goût, jointes à la faculté de pouvoir être pris intérieurement sans danger pour la santé, ce qui le distingue particulièrement de l'acide carbolique, lui ont assuré en peu de temps un grand nombre d'applications avantageuses, et il est certain qu'on s'en servira encore à l'avenir pour beaucoup d'usages auxquels on n'a peut-être pas encore pensé aujourd'hui.

L'acide salicylique sera employé sous peu avec avantage pour la conservation du vin et de la bière; de même on emploiera peut-être cet acide pour empêcher l'eau de se corrompre et en conserver pendant longtemps la sapidité.

On sait que pendant les longs voyages sur mer, surtout sur les vaisseaux à voile, il se produit souvent des maladies causées uniquement par l'emploi de l'eau emportée dans des tonneaux et corrompue peu à peu. Si l'on pouvait conserver cette eau pendant plusieurs mois, en lui ajoutant un peu d'acide salicylique, ce serait là un progrès et un avantage considérables.

Pour préparer une base à des essais en grand, que l'on pourrait faire dans un de nos grands ports, j'ai placé, depuis le 5 décembre, dans une chambre chauffée, une série de tonneaux neufs remplis d'eau pure (eau des conduites de Leipzig), et dont les uns ont été laissés tels quels, les autres additionnés de diverses petites quantités d'acide salicylique (au maximum 1 gramme pour 2000 grammes d'eau).

Jusqu'à ce jour, c'est-à-dire quatre semaines après le commencement des essais, l'eau additionnée d'acide salicylique est parfaitement claire et sapide, tandis que l'autre présente déjà un arrière-goût prononcé. Je laisserai reposer ces tonneaux jusqu'à l'été prochain et j'examinerai, de semaine en semaine, quel est le degré de clarté et la saveur du contenu; j'espère ainsi déterminer quel est le minimum d'acide salicylique nécessaire pour empêcher l'eau de se corrompre.

Je ferai observer que les trous de bonde, sans être fermés, sont recouverts de coton salicylisé, dont on se sert maintenant pour la chirurgie et que l'on trouve dans le commerce; le but de cette disposition est de filtrer l'air qui pénètre dans les tonneaux. Je suis convaincu que cette filtration de l'air, facile à pratiquer aussi sur les grands tonneaux d'eau des navires, suffit à elle seule à exercer une influence favorable sur la conservation de l'eau potable.

L'acide salicylique a déjà trouvé des applications diverses dans la médecine et dans l'hygiène (1), grâce à sa propriété de rendre inertes les substances qui provoquent la fermen-

(1) Depuis un an, je me sers d'une poudre à dents, mélangée d'acide salicylique et de quelques gouttes d'éther salicylo-méthylique artificiel, ainsi que d'une solution alcoolique d'acide salicylique, mélangée d'un peu d'essence de *gaultheria* artificielle pure; cette solution, versée en petite quantité dans de l'eau tiède, forme une excellente eau dentifrice; elle sert avec succès pour l'entretien de la bouche et des dents. L'usage de cette eau, notamment après les repas, après le café, etc., donne immédiatement bon goût à la bouche, et en fait disparaître la mauvaise odeur dont beaucoup de personnes sont affligées.

L'acide salicylique est aussi un excellent moyen d'enlever l'odeur de la sueur des pieds, sans empêcher cette sueur de se produire. Il agit en empêchant la formation des acides butyrique, valérianique et des acides de la même famille qui corrodent les pieds. M. le pharmacien Paulcke, de Leipzig, qui livre au commerce les mélanges précédents, d'excellente qualité, pour l'entretien des dents et de la bouche, a préparé,

tation et la putréfaction, d'empêcher la formation des champignons et par suite vraisemblablement aussi de détruire les effets nuisibles des matières contagieuses. Il se distingue avantageusement de l'acide carbolique qui, dans beaucoup de cas, agit d'une manière analogue, et qui est fréquemment employé, car il n'a aucune odeur, ainsi qu'on l'a déjà fait remarquer, il ne présente qu'un goût faiblement acide douceâtre; pris à l'intérieur, il n'est pas nuisible à la santé et n'agit pas d'une manière plus ou moins corrosive.

De nombreux essais d'application de l'acide salicylique, dans les opérations chirurgicales, ont été exécutés à l'hôpital de Leipzig, par M. le conseiller privé, professeur Thiersch, et ailleurs; ces essais ont, paraît-il, donné d'excellents résultats. On a aussi employé cet acide avec succès, pour remplacer l'acide carbolique, dans les accouchements. M. le docteur Fehling, médecin assistant à l'établissement gynécologique de Leipzig, dirigé par M. le conseiller privé professeur Credé, m'a écrit à ce sujet une lettre dont j'extrais ce qui suit :

« Depuis le mois de juillet de cette année, l'acide salicylique est employé exclusivement, à « la place de l'acide carbolique, à la clinique gynécologique de cette ville, pour désinfecter « les mains, pour les douches vaginales, pour répandre sur les ulcères puerpéraux, etc., sous « forme de solutions au $^1/_{300}$ ou au $^1/_{900}$, ou de poudre; il est alors mélangé d'amidon dans « le rapport de 1 à 5. — Cette application de l'acide salicylique a donné jusqu'à ce jour de si « bons résultats, qu'il faut en recommander l'usage, avec insistance, pour la pratique des « accouchements. Il sera fait plus tard un rapport détaillé, à ce sujet, dans les archives de « gynécologie. »

Leipzig, décembre 1874.

L'acide salicylique paraît avoir été peu employé jusqu'à ce jour comme médicament pour l'usage interne; cependant ses propriétés antiseptiques semblent lui promettre un rôle actif dans le traitement de toutes les maladies du sang, et spécialement des maladies contagieuses. J'ai entendu exprimer par quelques médecins l'opinion que l'acide salicylique ne réaliserait pas les espérances fondées sur lui, parce qu'il est très-rapidement résorbé, parce qu'il circule très-vite à travers le corps et qu'il est généralement éliminé sans altération avec l'urine. Je serais plutôt d'avis contraire à celui de ces médecins. Plus est rapide l'absorption de l'acide salicylique introduit dans l'estomac et son introduction dans la circulation, et plus vite il est en contact avec les matières contagieuses qui provoquent les modifications anormales du sang; si l'on fait un fréquent usage de cet acide, le contact ne souffrira pas d'interruption, condition favorable à la destruction rapide et persistante de ces matières par l'acide salicylique qui se trouve intimement mélangé avec elles dans le sang.

Je désirerais donc que MM. les médecins, et surtout ceux qui sont attachés à des cliniques, étudiassent l'action de l'acide salicylique, administré à l'intérieur; il y aurait lieu d'examiner quelle influence peut exercer cet acide, employé à doses plus ou moins élevées, sur le cours des maladies telles que la fièvre scarlatine, la diphtérie, la rougeole, la petite vérole, la syphilis, la dyssenterie, le typhus, le choléra, etc., et si l'on ne pourrait pas, à l'aide de ce produit, guérir la pyémie et éviter les suites de la morsure d'un animal enragé. Si enfin MM. les vétérinaires voulaient bien observer l'action de l'acide salicylique sur les animaux affectés d'inflammation de la rate, de maladie des griffes, de morve, et essayer si cet acide ne pourrait pas guérir ces maladies, nul doute que l'on ne recueillît des résultats intéressants.

On m'a plusieurs fois objecté, et avec raison, qu'avant d'employer l'acide salicylique comme médicament interne, il faudrait rassembler des observations pour savoir s'il n'exerce pas d'influence nuisible à la santé et à quelles doses on peut l'administrer.

Pour élucider ce point, j'ai plusieurs jours de suite pris chaque jour, en quatre portions,

---

avec de l'acide salicylique, du talc, du savon pulvérisé et de l'amidon, une poudre pour enduire les pieds; elle leur enlève toute odeur et leur donne une molesse agréable. L'action de cette poudre est si avantageuse que bientôt, j'en suis convaincu, les soldats en marche auront, dans leur sac, une boîte remplie de poudre à l'acide salicylique.

un demi-gramme d'acide salicylique (solution aqueuse au $^1/_{1000}$) sans éprouver le moindre inconvénient. Après huit jours d'interruption, j'ai pris, cinq jours de suite, des portions doubles d'acide salicylique, soit 1 gramme par jour, puis, deux jours de suite, 1^{gr}.5 de cet acide, en solution alcoolique étendue. (Cette liqueur contenait dans 300 grammes : 5 grammes d'acide salicylique, 95 grammes d'alcool, 140 grammes d'eau et 60 grammes de sirop d'écorces d'orange.)

Même sous l'influence de ces doses considérables d'acide salicylique, la digestion était tout à fait normale; l'urine donnait toujours avec le perchlorure de fer la réaction violette intense de l'acide salicylique (lorsque les premières gouttes avaient produit un abondant précipité de phosphate de fer blanc); cette urine était claire et sans odeur étrangère; on ne ressentit jamais de pression dans l'estomac ni aucune incommodité. L'eau avec laquelle on arrosa les *fèces* ne présenta pas la réaction de l'acide salicylique par le perchlorure de fer.

Pour être certain que l'acide salicylique ne produisait pas non plus sur d'autres personnes de troubles de la digestion ni de l'état pathologique en général, j'ai, avec huit de mes élèves et de mes assistants, pris pendant deux jours de l'acide salicylique, sous forme de liqueur; le premier jour, chacun de nous en prit 1 gramme, le second jour 1^{gr}.25, de sorte que nous avons absorbé en tout environ 20 grammes d'acide salicylique. Chacun de nous s'est observé pendant ce temps et même plus tard, et personne n'a constaté de perturbation organique ni de dérangement de santé quelconque (1).

On peut donc affirmer que l'acide salicylique, pris à la dose de 1 gramme à 1^{gr}.5 par jour, ne produit pas de modification dans l'état de santé normal.

MM. les médecins décideront quelle est la forme la plus convenable sous laquelle il faut présenter l'acide salicylique; toute fois je ferai remarquer qu'il ne sera que rarement prudent de l'administrer sous forme de poudre, même humide, parce qu'à l'état solide il attaque les muqueuses de la bouche, de l'œsophage et de l'estomac. Lorsque l'on met un peu d'acide salicylique solide en contact avec la langue ou avec la face interne des lèvres, ces endroits prennent une teinte blanche qui, du reste, ne persiste pas.

M. le professeur Wunderlich, conseiller privé, a commencé à administrer l'acide salicylique, comme médicament interne, à l'hôpital de l'Université de cette ville; il recommande de le donner sous forme d'émulsion préparée avec :

Acide salicylique.................	1	gramme.
Oleum amygdalar. dulc...........	20	—
Gummi arabicum................	10	—

et d'ajouter encore à ce mélange :

Syr. amygdalarum..............	25	grammes.
Florum aurantii...............	45	—

Cette émulsion, d'une saveur douce, agréable, masque complétement le goût de l'acide salicylique, et ce dernier, en vertu de ses propriétés antiseptiques, permet au sirop de se conserver longtemps sans altération.

Il m'a paru intéressant de rechercher si l'acide salicylique en solution aqueuse pouvait être absorbé par la peau, et pénétrer ainsi dans la circulation. J'ai préparé dans ce but un bain à la température de 34° centigrades, avec 250 kilogrammes d'eau et 250 grammes d'acide salicylique; j'y suis resté dix minutes. Sur toute la surface du corps la peau n'était nullement affectée, elle était molle comme auparavant; seule la peau des extrémités des doigts était un peu rugueuse et plissée; mais cet aspect disparut en très-peu de temps.

Après avoir pris ce bain à l'acide salicylique, à dix heures du matin, j'ai, jusqu'au soir,

(1) On a recueilli avec soin l'urine des neuf personnes qui avaient absorbé les 20 grammes d'acide salicylique, pendant les deux premiers jours et les deux premières nuits, ainsi que pendant la première moitié du troisième jour. J'ai ensuite évaporé cette urine; je me propose de rechercher quelle partie de ces 20 grammes d'acide salicylique a été transformée en acide salicylurique, et quelle partie a été éliminée, sans altération, avec l'urine.

essayé l'urine à plusieurs reprises avec le perchlorure de fer pour examiner si elle donnerait la réaction qui caractérise cet acide, mais je n'ai pu en découvrir de traces sensibles. L'acide salicylique ne paraît donc pas être absorbé par l'épiderme.

Je continuerai, autant qu'il est en mon pouvoir, mes recherches sur les propriétés et notamment sur les propriétés physiologiques de l'acide salicylique et je rechercherai bientôt, avec un de nos médecins, si la lymphe perdrait son action sur les enfants qui prendraient de l'acide salicylique avant et après l'opération, tandis que d'autres enfants vaccinés avec la même lymphe auraient des pustules.

Si cet essai dont M. le conseiller privé Benecke, de Marbourg, m'a le premier signalé l'importance, donne le résultat attendu, on sera autorisé à supposer que l'acide salicylique introduit dans la circulation anéantirait également les effets d'autres matières dont la présence dans le sang produit des maladies. J'espère être bientôt en état de communiquer les résultats d'essais faits dans ce sens.

Leipzig, 31 décembre 1874.

Préparation de l'acide paraoxybenzoïque chimiquement pur par transformation de l'acide salicylique.

Communiqué par M. H. Kolbe.

Dans le cours des recherches sur l'acide salicylique et les combinaisons de la même famille, recherches qui ont été exécutées dans mon laboratoire, mon assistant, M. H. Ost, a fait cette observation intéressante : Le salicylate *neutre* de sodium sec chauffé dans une cornue à 220 degrés environ se décompose d'une manière très-simple : deux molécules de ce sel donnent exactement une molécule de phénol, une molécule d'acide carbonique, et une molécule de natro-salicylate de soude, sel basique de l'acide salicylique, conformément à l'équation suivante :

$$\left.\begin{array}{l} C^6\left\{\begin{array}{l}H^4\\ COONa\end{array}\right\}OH \\ C^6\left\{\begin{array}{l}H^4\\ COONa\end{array}\right\}OH \end{array}\right\} = C^6\left\{\begin{array}{l}H^4\\ COONa\end{array}\right\}ONa + C^6H^5OH + CO^2$$

On récupère donc exactement la moitié de l'acide salicylique employé; le phénol tout à fait pur qui distille se prend si rapidement, par le refroidissement, en une belle masse blanche cristalline que le col de la cornue s'obstrue facilement.

M. Ost chauffa du salicylate neutre de *potassium* sec dans une cornue à 220 degrés, et le maintint à cette température jusqu'à ce qu'il ne distillât plus de phénol. Le cours de l'opération fut à peu près le même, mais la masse saline qui formait le résidu ne contenait plus de traces d'acide salicylique et se composait de potasso-paraoxy-benzoate de potassium. L'acide parabenzoïque qui se précipite lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique dans la dissolution aqueuse de ce sel présente généralement une coloration sombre, mais il est facile de le rendre chimiquement pur et blanc comme la neige.

De toutes les méthodes de préparation de l'acide paraoxybenzoïque cette dernière est évidemment la meilleure, aujourd'hui qu'il est facile de se procurer de l'acide salicylique.

M. Ost s'est proposé de répondre expérimentalement à cette question : le salicylate de potassium est-il le seul sel de cet acide qui, sous l'influence de la chaleur, puisse fournir de l'acide paraoxybenzoïque? D'autres sels métalliques du même acide peuvent-ils subir la même décomposition? M. Ost a trouvé, jusqu'à ce jour, que les salicylates de baryte, de strontiane, de chaux et de magnésie se comportent exactement comme le salicylate de sodium.

Le résultat précédent nous promet l'explication des différences que l'on trouve entre les indications de divers chimistes relativement à la nature des produits qu'ils ont fait naître, en chauffant la même substance avec de l'hydrate de potassium. L'un, par exemple, affirme qu'en fondant du phénol chloré avec de l'hydrate de potassium, il a obtenu de la résorcine ;

l'autre de l'hydroquinone. L'un des deux n'aurait-il pas pris de l'hydrate de sodium au lieu d'hydrate de potassium, ou n'aurait il pas employé un hydrate de potassium contenant du sodium? ou bien ces deux chimistes, tout en travaillant avec la même substance, l'ont-ils chauffée à des températures différentes?

Je fais faire des expériences pour décider si un seul et même phénol chloré, chauffé à la même température, d'abord avec de l'hydrate de potassium, puis avec de l'hydrate de sodium, donne les mêmes produits, ou, comme je le présume, des produits différents. L'expérience que j'ai publiée il y a peu de temps (1) et qui a été faite dans mon laboratoire par M. Hartmann prouve que la température peut influer sur la nature des produits de cette réaction. M. Hartmann en effet a prouvé que le phénol sodé sec chauffé à 145 degrés dans un courant d'acide carbonique donne de l'acide salicylique, mais qu'au delà de 200 degrés il fournit de l'acide paraoxybenzoïque. Les faits précédents sont-ils destinés à confirmer la méthode si fragile d'orientation des éléments substituants dans les dérivés du benzol ou à rendre plus sensible son incertitude, dont je suis depuis longtemps convaincu? j'abandonne cette discussion aux chimistes exercés à ce genre de spéculations métaphysiques.

Leipzig, 1er janvier 1875.

DE L'ACTION ANTIFERMENTESCIBLE DE L'ACIDE SALICYLIQUE.

Par M. C. Neubauer.

On sait que l'on prépare artificiellement l'acide salicylique à l'aide du phénol et de l'acide carbonique, et que cet acide salicylique, sous l'influence de la chaleur, se décompose en ses éléments : acides carbolique et carbonique. Ces réactions conduisirent M. H. Kolbe (2) à se demander si l'acide salicylique ne posséde pas les propriétés antiseptiques du phénol, c'est-à-dire s'il n'est pas capable de suspendre la fermentation et la putréfaction ou de les supprimer totalement. Les expériences faites jusqu'à ce jour ont confirmé complétement cette hypothèse. Aussi me paraît-il intéressant de soumettre à un examen plus approfondi l'action de l'acide salicylique sur les champignons de la levûre de vin, car l'industrie peut faire usage de cette propriété de l'acide salicylique, qui est peut-être appelé à remplacer le soufre dont on fait un usage si funeste et si déréglé dans la fabrication du vin.

Il est vrai que l'acide carbolique est excellent contre la fermentation, l'apparition des moisissures et des champignons, mais son odeur, son goût ainsi que ses propriétés vénéneuses en font proscrire l'emploi dans l'industrie des boissons fermentées.

L'acide salicylique, au contraire, n'a absolument pas d'odeur; lorsqu'il est très-étendu, il est presque insipide: enfin il n'est nullement vénéneux. Si donc les espérances fondées sur lui venaient à se réaliser, les vignerons posséderaient un moyen précieux, depuis longtemps désiré, d'empêcher les arrière-fermentations, la formation des moisissures dans les tonneaux, etc.

Voici les essais que j'ai exécutés avec de l'acide salicylique chimiquement pur :

PREMIÈRE SÉRIE D'ESSAIS.

Le 30 octobre. — 50 - 100 centimètres cubes de moût filtré à clair et rendu apte à la conservation par le chauffage à 65° centigrades ont été mélangés avec de l'acide salicylique dans les proportions suivantes, puis additionnées avec des quantités infiniment petites de levûre de vin :

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, (2), t. X, p. 99 et 100.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. X, p. 89, et *Moniteur scientifique*, septembre 1874.

Numéro 1.....	100 centimètres cubes de moût ont reçu			0gr.00055	d'acide salicylique.
— 2.....	100	—	—	0gr.0011	—
— 3.....	50	—	—	0gr.0011	—
— 4.....	50	—	—	0gr.0022	—
— 5.....	50	—	—	0gr.0033	—
— 6.....	50	—	—	0gr.0044	—
— 7.....	50	—	—	0gr.0055	—

On calcule donc pour 1000 litres de moût les quantités suivantes d'acide salicylique :

Numéro 1.....	5gr.5	d'acide salicylique	dans 1000 litres.
— 2.....	11 grammes	—	—
— 3.....	22 —	—	—
— 4.....	44 —	—	—
— 5.....	66 —	—	—
— 6.....	88 —	—	—
— 7.....	110 —	—	—

50 centimètres cubes du même moût furent mélangés *sans* addition d'acide salicylique avec des quantités infiniment petites de levûre et servirent à la contre-épreuve. La fermentation se produisit en quelques jours dans cette partie du moût, après multiplication par bourgeonnement des spores de levûre que l'on y avait introduites; dans tous les autres verres qui avaient reçu de l'acide salicylique, on n'observa ni multiplications de la levûre ni commencement de fermentation.

Les échantillons 1 et 2 contenant 5gr.5 et 11 grammes d'acide salicylique pour 1000 litres de moût, présentèrent cependant, au bout de huit à dix jours, de légers troubles à la surface, et s'étaient recouverts le 14 décembre, jour où l'on interrompit l'expérience, d'une couche plissée de champignons (fleurs de vin). Là non plus il ne s'était pas produit de fermentation, mais la quantité d'acide salicylique n'était cependant pas suffisante pour empêcher qu'il ne se formât à la longue une végétation de champignons.

DEUXIÈME SÉRIE D'ESSAIS.

Pour décider quelle était la quantité de levûre tuée ou privée de ses propriétés de fermentation par l'acide salicylique, on fit une seconde série d'essais le 17 novembre à 20° centigrades, température de la chambre.

Voici quelles furent les proportions :

Numéro 1.....	50 centimètres cubes de moût ne reçurent pas d'acide salicylique.					
— 2.....	50	—	—	reçurent	0gr.0006	d'acide salicylique.
— 3.....	50	—	—	—	0gr.0012	—
— 4.....	50	—	—	—	0gr.0018	—
— 5.....	50	—	—	—	0gr.0024	—
— 6.....	50	—	—	—	0gr.0030	—
— 7.....	50	—	—	—	0gr.0036	—
— 8.....	50	—	—	—	0gr.0048	—

Pour 100 litres de moût on calcule donc les quantités suivantes d'acide salicylique :

Numéro 1.....	....		
— 2.....	12 grammes	d'acide salicylique	dans 1000 litres.
— 3.....	24 —	—	—
— 4.....	36 —	—	—
— 5.....	48 —	—	—
— 6.....	60 —	—	—
— 7.....	72 —	—	—
— 8.....	96 —	—	—

On ajouta ensuite à chaque échantillon 1 centimètre cube de levûre de vin d'un trouble laiteux, contenant 0gr 0049 de cellules de levûre sèche. La levûre de vin employée consistait principalement en *saccharomyces ellipsoideus*, avec des mélanges très-faibles de *saccharamyces apeculatus;* du reste la levûre avait été récemment cultivée et était exempte de germes de

champignons étrangers ; les résultats obtenus sont excessivement intéressants et importants.

Comme on l'a mentionné plus haut, l'ensemencement eut lieu le 17 novembre au matin à 20° centigrades, température de la chambre. Déjà le 19 au matin le moût, *sans* addition d'acide salicylique (n° 1), était en pleine fermentation. La levûre se multiplia en grande quantité et rapidement d'une manière normale.

Le n° 2, contenant de l'acide salicylique dans la proportion de 12 grammes pour 1000 litres de moût, présentait également le 19 une faible fermentation; mais elle était loin d'être aussi intense qu'au n° 1. La fermentation s'opéra ensuite *lentement*, mais d'une manière normale, autant que l'on en put juger.

Les échantillons 3 et 4, contenant de l'acide salicylique dans la proportion de 24 grammes et de 36 grammes par 1000 litres de moût, ne présentèrent de légères traces de fermentation que le 20 novembre, c'est-à-dire *au bout de trois jours*.

L'échantillon n° 5 (48 grammes d'acide salicylique pour 1000 litres de moût) commença à fermenter le 23 novembre après midi ; il ne se produisit de fermentation sensible que le 25, c'est-à-dire *au bout de huit jours*.

Le n° 6 (60 grammes d'acide salicylique par 1000 litres de moût) ne montra de bulles gazeuses que le 27 novembre, c'est-à-dire *au bout de dix jours*. Après ces premières bulles, il se produisit une faible fermentation.

Le n° 7 (72 grammes d'acide salicylique par 1000 litres de moût) ne présenta pas les plus légères traces d'augmentation jusqu'au 1er décembre. Le 2 décembre seulement, c'est à-dire au bout de quinze jours, on observa des bulles de gaz isolées ; leur apparition fut bientôt suivie d'une fermentation très-faible.

Le n° 8 (96 grammes d'acide salicylique par 1000 litres de moût) est resté tout à fait clair jusqu'aujourd'hui, c'est-à-dire *depuis environ quatre semaines*. La levûre s'est déposée au fond du vase, il n'y a eu ni accroissement ni multiplication, il ne s'est pas dégagé de bulles de gaz ; on n'a pas observé les plus légères traces de fermentation, bien que la quantité de levûre semée fût très-considérable.

Ces expériences, dans lesquelles on avait ajouté des quantités incomparablement grandes de levûre de bière à 50 centimètres cubes de moût, prouvent de la manière la plus évidente que l'acide salicylique retarde la fermentation, et qu'à dose suffisante il l'empêche complétement.

Comme de plus l'intensité de la fermentation croît ou diminue, selon l'augmentation ou la diminution de la levûre, les essais 1-5 ont été interrompus le 26 novembre, c'est-à-dire au bout de dix jours, et l'on a dosé les quantités de levûre qui s'étaient produites jusqu'à cette époque dans les épreuves.

On a trouvé les résultats intéressants qui suivent :

Chaque vase reçut, au commencement, 1 centimètre cube de levûre de vin liquide, avec 0gr.0049 de cellules de levûre sèche.

		Quantité de levûre.
Numéro 1.....	Sans acide salicylique.....................	0gr.2452
— 2.....	1000 litres avec 12 grammes d'acide salicylique......	0gr.1975
— 3.....	1000 — 24 — —	0gr.1654
— 4.....	1000 — 36 — —	0gr.1465
— 5.....	1000 — 48 — —	0gr.0926

On voit par ce tableau que, lorsque la teneur d'acide salicylique augmente, la quantité de levûre de bière qui croît pendant le même temps diminue constamment.

Les épreuves nos 6 et 7 (60 grammes et 72 grammes d'acide salicylique pour 1000 litres de moût) ne furent interrompues que le 11 décembre, c'est-à-dire au bout de vingt-quatre jours La fermentation était terminée, le liquide s'était éclairci et les quantités de levûre qui s'étaient développées pendant ce temps étaient les suivantes :

		Quantité de levûre.
Numéro 6.....	Avec 60 grammes d'acide salicylique pour 1000 litres de moût.....	0gr.1244
— 7.....	— 72 — — —	0gr.1112

TROISIÈME SÉRIE D'ESSAIS.

Dans ces essais la quantité de levûre ajoutée fut notablement diminuée.

A cet effet, j'étendis d'eau la levûre qui avait servi dans la deuxième série d'essais, de manière qu'elle occupât dix fois son volume primitif et que 1 centimètre cube ne contînt que 0gr.00049 de cellules de levûre sèche. On ajouta 1 centimètre cube de cette levûre très-étendue à chacune des épreuves contenant pour 50 centimètres cubes de moût des quantités différentes d'acide salicylique. L'addition d'acide salicylique fut la suivante :

Numéro 1.....	50 centimètres cubes de moût sans acide salicylique.			
— 2.....	50	—	—	avec 0gr.0007 d'acide salicylique.
— 3.....	50	—	—	— 0gr.0014 —
— 4.....	50	—	—	— 0gr.0021 —
— 5.....	50	—	—	— 0gr.0028

On calcule donc pour 1000 litres de moût les quantités suivantes d'acide salicylique :

Numéro 1.....	....		
— 2.....	14 grammes pour 1000 litres de moût.		
— 3.....	28	—	—
— 4.....	42	—	—
— 5	56	—	—

L'ensemencement fut fait le 25 novembre matin, à 20° centigrades, température de la chambre. L'épreuve n° 1, sans acide salicylique, offrit bientôt le spectacle d'une vive croissance des germes de levûre; le 28 elle était en pleine fermentation. Ce phénomène s'accomplit rapidement et normalement; il était terminé le 30 et le liquide était éclairci. L'épreuve n° 2 (14 grammes d'acide salicylique pour 1000 litres) ne présenta de trouble produit par l'accroissement de la levûre que le 9 décembre, c'est-à-dire *au bout de quatorze jours;* la fermentation commença le 10 ; on pouvait la considérer comme terminée le 13.

Voici quelles étaient les quantités de levûre qui s'étaient développées :

		Quantité de levûre.
Numéro 1.....	Sans addition d'acide salicylique..............................	0gr.1824
— 2.....	Avec 14 grammes d'acide salicylique pour 1000 litres de moût...	0gr.0914

La quantité de levûre du n° 2 n'était donc que la moitié de celle qui s'était développée dans le n° 1, non additionné d'acide salicylique.

Les autres épreuves 3, 4 et 5 avec 28,42 et 56 grammes d'acide salicylique par 1000 litres d'eau sont restées absolument claires jusqu'aujourd'hui 15 décembre, c'est-à-dire *depuis vingt jours.* On ne distingue pas la moindre trace de croissance de levûre ni de fermentation.

Ces essais prouvent donc incontestablement que le degré d'énergie de la propriété antifermentescible de l'acide salicylique se trouve en rapport avec la quantité de germes de levûre. L'acide salicylique, même à faible dose, suffit à ralentir et à diminuer considérablement la croissance et la multiplication de la levûre ; mais pour que la levûre soit complétement tuée, il faut graduer la dose d'acide salicylique d'après la quantité des cellules de levûre. Ces expériences prouvent de plus que des quantités très-petites d'acide salicylique (100 grammes dans 1000 litres de moût) suffisent à détruire complétement la fermentation que pourraient produire 98 grammes de germes de levûre pesée sèche, dans 1000 litres de moût. On n'a pas déterminé jusqu'à ce jour quel serait le poids des germes de levûre contenus dans 1000 litres de moût de vin, si ces germes étaient secs ; mais je doute fort que le poids total des germes de levûre pesés à l'état sec atteigne 98 grammes pour 1000 litres ; car ils ne se trouvent qu'à la surface des raisins et ne pénètrent dans le moût qu'au pressoir. 100 grammes d'acide salicylique suffiraient donc certainement à arrêter complétement la fermentation dans 1000 litres de moût; peut-être une quantité encore plus faible de cet acide produirait-elle cet effet.

QUATRIÈME SÉRIE D'ESSAIS.

Pour déterminer quelle est l'action de l'acide salicylique sur les végétations des moisissures,

on ensemença, le 27 novembre, 50 centimètres cubes de moût filtré à clair avec les spores de la moisissure en pinceau ordinaire (*penicillium glaucum*), 50 centimètres cubes de ce moût furent additionnés de 0gr.0028 d'acide salicylique et furent ensuite ensemencés également avec les spores des moisissures; une troisième partie de moût reçut la même quantité d'acide salicylique (0gr.0028), mais on n'y sema pas de spores de moisissures.

Sur la première épreuve sans acide salicylique, il s'était déjà formé d'épais gazons de moisissures qui fructifièrent le 1er décembre; aujourd'hui tout le liquide est recouvert d'une couche verte épaisse de moisissures. Les spores semés sur l'épreuve mélangée de 0gr.0028 d'acide salicylique ne se développèrent point; le moût est encore maintenant parfaitement clair; les spores de moisissures gisent empoisonnés à la surface. Enfin la troisième épreuve de moût, à laquelle on avait ajouté l'acide salicylique, exposée à l'air à découvert, très-près de plantations de moisissures offrant une riche végétation, est restée complétement claire et son goût n'a pas changé; on ne peut découvrir aucune trace de végétation de champignons.

Je continuerai ces expériences avec d'autres espèces de champignons : le *Mucor-Mucedo*, le *Botrytis acinarum*, le *Peronospora*, etc., ainsi qu'avec le champignon des fleurs du vin, *Mycoderma vini*, le champignon de l'acide acétique, *Mycoderma aceti*. Quoi qu'il en soit, il résulte des essais que nous présentons ici et des résultats déjà publiés par Kolbe, que l'acide salicylique est un antiseptique d'une incomparable valeur. Dépourvu d'odeur et de goût sensible, point vénéneux, il le cède à peine à l'acide carbolique, sous le rapport des propriétés antiseptiques.

Son emploi s'imposera partout où l'application de l'acide carbolique est impossible à cause de son odeur, de sa saveur et de ses propriétés vénéneuses, et par conséquent surtout pour la conservation des aliments et des boissons.

L'acide salicylique, il n'en faut pas douter, sera bientôt employé dans l'industrie du vin; les tonneaux arrosés avec une solution d'acide salicylique seront protégés contre toute formation de moisissure à l'intérieur. Les troubles fâcheux qui se produisent si souvent dans le vin par suite d'arrière-fermentation et dont le développement n'a été arrêté jusqu'à ce jour que par la filtration et par la clarification si à la mode, disparaîtront dès que l'on écartera par une faible addition d'acide salicylique les arrière-fermentations, cause principale de ces troubles; enfin les vins jeunes traités par cet acide seront plus promptement mis en état d'être conservés en bouteilles.

Je continuerai mes essais dans cette direction; mais il se présente ici des questions qui ne peuvent être résolues qu'avec l'aide des producteurs et des commerçants. Il est vrai que les objections seront faites de certains côtés; on dira, en employant une expression dont on aime à se servir : « que l'on graisse le vin en y ajoutant une quantité d'acide salicylique, si petite qu'elle soit. ». Mais ces messieurs devraient réfléchir que l'éternel soufrage, de même que la clarification à la colle de poisson, au sang, à l'albumine, à la gélatine ou à la colle mériteraient le nom de graissage à bien meilleur titre que l'emploi d'un produit chimique pur à quantité très-faible. Les arrière-fermentations sont et restent une calamité pour le producteur de vin comme pour le commerçant; si l'on parvenait à les supprimer au moyen de l'acide salicylique, et je ne doute pas un instant que l'on n'arrive à ce résultat, l'industrie du vin aurait fait un progrès considérable. On peut également espérer, on peut même prévoir avec certitude, que toutes les maladies du vin produites par des champignons seront prévenues par une addition d'acide salicylique.

Wiesbade, 15 décembre 1874.

COMPTTES-RENDUS DES PROGRÈS CHIMIQUES.

Par ALFRED NAQUET.

Produits de l'action de l'urée sur l'acide pyruvique. — Synthèse d'uréides condensées, de composés homologues des dérivés de l'acide urique, et de l'acide parabanique.

Par M. GRIMAUX.

L'acide urique et ses congénères, *sarcine*, *xanthine*, paraissent dériver de la substitution de résidus d'acides aldéhydiques ou acétoniques à l'hydrogène de 2 molécules d'urée. Partant de cette idée, M. Grimaux a voulu étudier l'action d'un acide acétonique sur l'urée et, comme l'acide glyoxylique, qui fournirait les vrais composés de la série urique ou leurs isomères, est trop difficile à se procurer, il a fait porter ses expériences sur le premier homologue de ce corps, sur l'*acide pyruvique*.

La réaction de l'acide pyruvique sur l'urée est très-complexe. Elle donne naissance, suivant les proportions d'acide et d'urée, à divers corps que M. Grimaux a isolés : une *diuréide pyruvique*, une *triuréide dipyruvique*, une *triuréide tétrapyruvique* et une *tétra-uréide dipyruvique*. En outre, en remplaçant l'acide pyruvique par l'acide pyruvique tribromé, il a obtenu un corps qui représente l'*anhydride de la diuréide tribromopyruvique*. La diuréide pyruvique étant le point de départ de l'importante série de composés analogues ou identiques aux composés uriques que M. Grimaux cherchait et qu'il a trouvés, ce chimiste a donné à ce corps un nom spécial qui rappelle ses analogies ; il l'appelle *pyvurile*.

Diuréide pyruvique ou pyvurile, $C^5H^8Az^4O^3$. — Pour préparer le pyvurile, on arrose 2 parties d'urée finement pulvérisée avec 1 partie d'acide pyruvique bouillant de 160 à 170 degrés et l'on maintient le mélange à 100 degrés pendant quelques heures. La masse devient bientôt liquide en dégageant de l'anhydride carbonique pur ; puis elle se trouble, s'épaissit et se remplit d'une matière solide. Quand la réaction est terminée, on reprend le tout par un excès d'alcool bouillant, on filtre et l'on dissout le résidu dans dix fois son poids d'eau bouillante. La liqueur filtrée laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux blancs, brillants, formés de tables lozangiques visibles à l'œil nu. Ces tables constituent le pyvurile pur $C^5H^8Az^4O^3$ formé d'après l'équation :

$$\underbrace{C^3H^4O^3}_{\text{Acide pyruvique.}} + \underbrace{2\left(CO\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.\right)}_{\text{Urée.}} = \underbrace{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^5H^8Az^4O^3}_{\text{Pyvurile ou diuréide pyruvique,}}$$

Le pyvurile est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans dix fois son poids d'eau bouillante. L'ammoniaque le dissout, mais ne se combine pas avec lui.

Desséché dans l'air sec, il ne perd pas d'eau jusqu'à 145 degrés. A 155 degrés, il commence à perdre de son poids et se convertit en un nouveau corps formé de petites paillettes jaunâtres, insolubles dans l'eau bouillante et solubles dans les alcalis d'où tous les acides, même l'acide carbonique, les reprécipitent.

Plus fortement chauffé, le pyvurile se détruit sans fondre, en donnant des vapeurs cyaniques et ammoniacales et en laissant un résidu de charbon.

Soumis à l'ébullition avec l'*eau de baryte*, il donne de l'urée dont une partie se convertit en carbonate de baryum et en ammoniaque, de l'oxalate et une petite quantité d'un sel de baryum soluble. Dans ce dédoublement, il devrait se former du pyruvate ; mais on sait, par les expériences de M. Fienck (1), que l'acide pyruvique se détruit lui-même par l'ébullition avec l'eau de baryte en donnant de l'oxalate, du carbonate et de l'acétate de baryum.

(1) *Répertoire de chimie pure*, 1862, p. 440.

Le pyvurile ne précipite pas les sels métalliques autres que l'azotate mercurique ; avec ce dernier, il donne un précipité blanc abondant. Un mélange en solution aqueuse de pyvurile et d'azotate d'argent donne un précipité blanc volumineux par l'addition de la potasse.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, le pyvurile se dissout. Lorsqu'on évapore la liqueur au bain-marie jusqu'en consistance sirupeuse et qu'on y ajoute de l'alcool, on obtient une substance cristalline. Celle-ci, lavée à l'alcool et recristallisée dans l'eau bouillante, où elle se dissout facilement, constitue la *mono-uréide pyruvique* $C^4H^4Az^4O^2$ formée par une simple perte d'urée que subit la diuréide, comme le montre l'équation suivante :

$$\underbrace{C^5H^8Az^4O^3}_{\text{Pyvurile.}} = \underbrace{CH^4Az^2O}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^4H^4Az^2O^2}_{\text{Mono-uréide pyruvique.}}$$

La mono-uréide pyruvique est une poudre blanche, légère, qui, au microscope, paraît composée de petites aiguilles mal déterminées.

Avec l'acide azotique ordinaire bouillant, il se produit une réaction du même ordre que la précédente. Si l'on dissout le pyvurile à chaud et qu'on laisse refroidir, la solution se prend en une masse de cristaux d'azotate d'urée. Si l'on prolonge l'ébullition, l'azotate d'urée se détruit avec production d'acide carbonique et d'azotate d'ammoniaque, et, en évaporant à consistance pâteuse, on obtient un résidu jaune qui, purifié par une cristallisation dans vingt fois son poids d'eau bouillante, forme le dérivé mononitré de la mono-uréide pyruvique.

La *mono-uréide pyruvique nitrée* cristallise en belles aiguilles jaunes, formée par des prismes rhombiques brillants, ne perdant pas d'eau à 145 degrés. Au-dessous de cette température, elle se convertit en une poudre jaune grisâtre qui, redissoute dans l'eau, reproduit les aiguilles primitives, en même temps qu'une portion a été décomposée et fournit un résidu brun insoluble. Fortement chauffée, elle se détruit en donnant, entre autres produits, de l'acide cyanique et des vapeurs nitreuses. Un peu soluble dans l'alcool bouillant, elle exige plus de trente fois son poids d'eau bouillante et une quantité beaucoup plus considérable d'eau froide pour se dissoudre. Elle se dissout peu à froid dans les alcalis qui lui communiquent une couleur jaune foncé ; elle agit à l'ébullition sur le carbonate de calcium en donnant naissance à un sel calcique jaune et soluble. L'acétate de plomb et l'azotate d'argent la précipitent. Les précipités sont volumineux et difficiles à laver. Le dérivé argentique paraît répondre à la formule :

$$C^4H(AzO^2)Az^2O^2Ag^2$$

Il a cependant donné à l'analyse des chiffres peu concordants, car, la formule ci-dessus exigeant 58.2 pour 100 d'argent, il a donné, dans deux dosages, 57.2 et 58.9.

Bouillie avec l'eau de baryte, la mono-uréide pyruvique nitrée se décompose immédiatement avec production d'urée, d'oxalate de baryum et d'un sel barytique soluble.

Le pyvurile est le premier corps, obtenu par synthèse, qui appartienne à la série des diuréides. Il renferme, en outre, le carbone et l'azote dans le même rapport que l'acide urique et ses congénères, et de plus c'est un homologue de l'allantoïne, à laquelle il ressemble par son aspect et par l'ensemble de ses propriétés. L'allantoïne est, en effet, une diuréide glyoxylique comme le pyvurile est une diuréide dérivée de l'acide pyruvique, homologue de l'acide glyoxylique.

Ajoutons que la mono-uréide pyruvique et le dérivé nitré de ce corps ont les plus grands rapports de composition avec la malonyl-urée (acide barbiturique) et la nitromalonyl-urée (acide diliturique) :

$$\underbrace{C^3H^4O^4}_{\text{Acide malonique.}} \qquad \underbrace{C^3H^4O^3}_{\text{Acide pyruvique.}}$$

$$\underbrace{C^4H^4Az^2O^3}_{\text{Malonyl-urée ou acide barbiturique.}} \qquad \underbrace{C^4H^4Az^2O^2}_{\text{Mono-uréide pyruvique}}$$

$$\underbrace{C^4H^3(AzO^2)Az^2O^3}_{\text{Nitromalonyl-urée ou acide diliturique.}} \qquad \underbrace{C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2}_{\text{Dérivé nitré de la mono-uréide pyruvique.}}$$

Il existe donc des rapports évidents entre les composés uriques et les dérivés de l'acide pyruvique. Cette évidence devient complète par suite d'une nouvelle réaction découverte par M. Grimaux. Ce chimiste est, en effet, parvenu à obtenir synthétiquement, en oxydant d'une manière indirecte le pyvurile, l'acide parabanique ou oxalyl-urée, terme d'oxydation commun aux divers composés uriques. C'est au moyen du dérivé nitré de la mono-uréide pyruvique que l'on arrive à réaliser cette nouvelle synthèse de l'acide parabanique.

On mélange ce dérivé nitré,

$$C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2$$

avec vingt-cinq à trente fois son poids d'eau et deux à trois fois son poids de brome, et l'on soumet le mélange à la distillation jusqu'à ce que le liquide qui est dans la cornue devienne incolore. On voit alors passer avec les vapeurs d'eau, outre le brome en excès, une huile lourde qui se réunit au fond du récipient, tandis que la solution aqueuse retient de l'acide bromhydrique et un corps cristallisé. Le produit huileux, lavé avec une solution alcaline, possède les caractères de la *bromopicrine* : il est très-dense, un peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et l'éther; il possède une odeur particulière très-piquante et émet, à la température ordinaire, des vapeurs qui irritent vivement les yeux ; cette odeur est identique à celle de la bromopicrine préparée au moyen de l'acide picrique.

La solution aqueuse incolore, qui reste dans la cornue, et dont la bromopicrine a été séparée par distillation, donne, lorsqu'on l'évapore au bain-marie et qu'on la laisse ensuite refroidir, des cristaux que l'on peut purifier en les comprimant entre plusieurs doubles de papier Joseph et en les faisant recristalliser dans l'eau. On obtient ainsi des prismes qui présentent tous les caractères de l'acide parabanique. Soit à l'œil nu, soit au microscope, ils offrent le même aspect; ils sont facilement solubles dans l'eau; leur saveur est acide; par la distillation sèche, ils donnent un sublimé blanc et des vapeurs piquantes; dissous dans l'ammoniaque, ils fournissent des aiguilles qui ont l'apparence des cristaux d'oxalurate d'ammonium ; leur solution, après avoir été bouillie avec de la potasse et sursaturée par l'acide acétique, donne un abondant précipité blanc par les sels de calcium; enfin, elle fournit, sous l'influence des solutions d'azotate d'argent, un précipité qui augmente par l'addition de l'ammoniaque.

Tous ces caractères sont ceux de l'oxalyl-urée (acide parabanique). M. Grimaux a, de plus, constaté l'identité de son produit avec cet acide par un dosage d'hydrogène et de carbone.

Le dédoublement en vertu duquel la nitromono-uréide pyruvique donne naissance à l'acide parabanique peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2}_{\text{Mono-uréide pyruvique nitrée.}} + \underbrace{3Br^2}_{\text{Brome.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{CBr^3AzO^2}_{\text{Bromopicrine.}} + \underbrace{3HBr}_{\text{Acide bromhydrique.}} + \underbrace{C^3H^2Az^2O^3}_{\text{Oxalyl-urée (acide parabanique).}}$$

Cette réaction rapproche encore le dérivé nitré

$$C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2$$

de l'acide dilituriqne ou nitromalonyl-urée

$$C^4H^3(AzO^2)Az^2O^3$$

Ce dernier corps fournit, en effet, de la chloropicrine lorsqu'on le traite par le chlorure de chaux.

Triuréide dipyruvique. — Lorsqu'on chauffe parties égales d'urée et d'acide pyruvique à 100 degrés, pendant une ou deux heures, on obtient une masse dure que l'on purifie en la reprenant par deux cent cinquante fois son poids d'eau bouillante. La solution se prend, par le refroidissement, en une gelée formée de fines aiguilles blanches et légères, et tellement volumineuses que 4 grammes remplissent une capsule de 1200 grammes. Ces aiguilles constituent la *triuréide dipyruvique* $C^9H^{12}Az^6O^5$, formée d'après l'équation :

$$\underbrace{2\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO^2H \end{matrix}\right\}}_{\text{Acide pyruvique.}} + \underbrace{3CO\left\{\begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Urée.}} = \underbrace{4\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^9H^{12}Az^6O^5}_{\text{Triuréide dipyruvique.}}$$

Cette formule, déduite des analyses, a été confirmée par les dédoublements des corps.

La triuréide dipyruvique prend encore naissance dans l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur le *pyvurile*; il se forme en même temps de l'urée :

$$\underbrace{2\left(C^5H^8Az^4O^3\right)}_{\text{Pyvurile.}} = \underbrace{CO\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^9H^{12}Az^6O^5}_{\text{Triuréide dipyruvique.}}$$

Ce corps forme de longues aiguilles entrelacées, en masses légères, d'aspect cotonneux. Il ne fond pas lorsqu'on le chauffe, mais se détruit en laissant un résidu de charbon et en dégageant des vapeurs cyaniques. Presque entièrement insoluble dans l'eau froide, il exige encore plus de deux cent cinquante fois son poids d'eau bouillante pour se dissoudre.

La potasse, la soude, l'ammoniaque, l'eau de baryte, l'eau de chaux dissolvent facilement la triuréide dipyruvique, mais sans se combiner avec elle; une solution ammoniacale évaporée dans le vide abandonne, en effet, ce corps avec ses caractères primitifs. Les acides les plus faibles — même l'acide carbonique — la précipitent de ses solutions alcalines sous la forme d'une masse gélatineuse composée de fines aiguilles. Une ébullition de quelques minutes avec les alcalis suffit pour la détruire. En employant l'eau de baryte, séparant l'excès de cette base au moyen d'un courant d'acide carbonique et concentrant la solution, on voit se déposer des losanges de pyvurile. La liqueur retient en dissolution de l'urée et du pyruvate de baryum. Ce sel est facile à reconnaître aux caractères suivants : il se colore en rouge par l'addition d'un cristal de sulfate ferreux ; évaporé au bain-marie, il donne une masse amorphe, jaune citron, qui n'est plus soluble dans l'eau. Cette réaction est représentée par l'équation ci-dessous :

$$\underbrace{C^9H^{12}Az^6O^5}_{\text{Triuréide dipyruvique.}} + \underbrace{2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{CO\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Urée.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}CH^3\\|\\CO\\|\\CO^2H\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide pyruvique.}} + \underbrace{C^5H^8Az^4O^3}_{\text{Pyvurile.}}$$

La triuréide dipyvurique ne précipite aucun sel métallique, si ce n'est l'azotate de mercure. Sa solution potassique donne un précipité blanc abondant dans la solution d'azotate d'argent.

Chauffée avec l'acide azotique, elle se comporte comme le pyruvile et donne de l'urée et de la mono-uréide pyruvique nitrée $C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2$, suivant l'équation :

$$\underbrace{C^9H^{12}Az^6O^5}_{\text{Triuréide dipyruvique.}} + \underbrace{2\,AzO^3H}_{\text{Acide azotique.}} = \underbrace{2\,C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2}_{\text{Mono-uréide pyruvique nitrée.}} + \underbrace{COAz^2H^4}_{\text{Urée.}} + \underbrace{2\,H^2O}_{\text{Eau.}}$$

Enfin, mélangée avec de l'acide pyruvique et chauffée à 100 degrés, elle donne un corps amorphe, complétement insoluble dans l'eau et qui constitue une uréide plus condensée.

Triuréide tétrapyruvique, $C^{15}H^{14}Az^6O^8$. — On l'obtient en faisant réagir, à 100 degrés, 2 parties d'acide pyruvique sur 1 partie d'urée. C'est une masse amorphe que l'on purifie par des lavages à l'eau bouillante dans laquelle elle est complétement insoluble. Elle constitue alors une poudre blanche qui se dissout lentement dans les alcalis en se gonflant d'abord et en donnant ensuite des masses gélatineuses. Les solutions alcalines suffisamment concentrées se prennent en gelées transparentes, solubles dans l'eau.

La solution ammoniacale, évaporée au bain-marie, fournit des paillettes légères, brillantes, non cristallines, d'un sel ammoniacal auquel l'analyse assigne la formule :

$$C^{15}H^{12}Az^6O^8(AzH^4)^2$$

Ce sel se redissout très-lentement dans l'eau. Sa solution est précipitée par tous les acides, y compris l'acide carbonique et même les bicarbonates : le précipité gélatineux se redissout, à une douce chaleur, dans les carbonates neutres alcalins. Elle est également précipitée par l'eau de chaux, l'eau de baryte, les sels alcalino-terreux et les sels métalliques. Tous ces précipités constituent des gelées volumineuses.

Cette triuréide tétrapyruvique est un corps d'une stabilité remarquable. Ni l'acide azotique, ni l'eau régale ne l'attaquent, même à la température de l'ébullition ; elle n'est détruite que sous l'influence de l'acide sulfurique concentré et bouillant; elle paraît se former lorsqu'on maintient le pyvurile, pendant dix jours, à une température de 170 degrés.

Tétra-uréide dipyruvique. — Dans la préparation des corps $C^9H^{12}Az^6O^5$ (triuréide dipyruvique), on obtient toujours un résidu amorphe, blanc, insoluble dans l'eau, présentant en partie les caractères de la triuréide tétrapyruvique, mais s'en distinguant par la faculté de se dissoudre rapidement dans les alcalis sans se gonfler et sans fournir de solutions gélatineuses. M. Grimaux attribue à ce corps, d'après un dosage de carbone et d'hydrogène, la formule :

$$C^{13}H^{16}Az^8O^7$$

qui en ferait une tétra-uréide dipyruvique et il représente sa formation par l'équation :

$$\underbrace{3\,C^3H^4O^3}_{\text{Acide pyruvique.}} + \underbrace{4\,COAz^2H^4}_{\text{Urée.}} = \underbrace{7\,H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^{13}H^{16}Az^8O^7}_{\text{Nouveau corps.}}$$

Mais la formule de ce nouveau corps, amorphe, dont, suivant M. Grimaux lui-même, la pureté est impossible à vérifier, est loin d'être certaine.

Action de l'acide pyruvique tribromé sur l'urée. — Lorsqu'on mélange l'acide tribromopyruvique et l'urée par parties égales, et qu'on chauffe le mélange à 100 degrés pendant quelques heures, il se fait une vive réaction. La masse, d'abord liquide, finit par se solidifier. On la purifie en la lavant avec un peu d'eau froide et reprenant la poudre blanche par dix fois environ son poids d'eau bouillante. Le composé ainsi obtenu renferme $C^5H^5Br^3Az^4O^2$. Il correspond au pyvurile $C^5H^8Az^4O^3$, mais renferme 1 molécule d'eau en moins; il est formé par l'union de 2 molécules d'urée et de 1 molécule d'acide tribromopyruvique avec élimination de 3 molécules d'eau.

$$\underbrace{C^3HBr^3O^3}_{\text{Acide tribromopyruvique.}} + \underbrace{3\,COAz^2H^4}_{\text{Urée.}} = \underbrace{C^5H^5Br^3Az^4O^2}_{\text{Nouveau corps.}} + \underbrace{3\,H^2O}_{\text{Eau.}}$$

Il se présente sous la forme d'aiguilles légères, solubles à l'ébullition dans l'eau, l'alcool et l'alcool éthéré, peu solubles à froid dans les mêmes liquides. Il a une saveur âcre et provoque de nombreux éternûments. Il fond à 180 degrés en se détruisant. Il précipite à froid l'azotate d'argent ammoniacal ; mais le précipité est mélangé de bromure d'argent. A l'ébullition, il donne du bromure d'argent, en même temps que de l'argent réduit.

L'acide pyruvique dibromé réagit également sur l'urée en donnant un corps cristallisé dont M. Grimaux n'a pas poursuivi l'étude.

Le produit de l'acide tribromé a reçu de M. Grimaux le nom d'*anhydropyvurile tribromé.*

CONSTITUTION DES URÉIDES PYRUVIQUES.

Laissant de côté la tétra-uréide pyruvique et la triuréide tétrapyruvique, corps condensés amorphes, dont la formule exacte est difficile à déterminer, M. Grimaux cherche à établir la constitution des divers composés que nous venons de décrire.

Il part de ce point de départ que les acides acétoniques doivent leurs propriétés à ce qu'ils renferment le groupe CO des acétones en même temps que le groupe CO^2H des acides. C'est par ces deux groupes qu'ils réagissent sur l'urée.

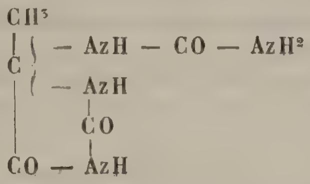
En tant que renfermant le groupe CO, ils se comportent comme des aldéhydes; l'atome d'oxygène de ce groupe s'élimine à l'état d'eau, en enlevant 2 atomes d'hydrogène à 2 molécules d'urée. C'est ainsi que se comporte l'aldéhyde ordinaire :

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C\left\{\begin{matrix} O \\ H \end{matrix}\right. \end{matrix}}_{\text{Aldéhyde.}} + \underbrace{2\,COAz^2H^4}_{\text{Urée.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{CH^3 - CH\left\{\begin{matrix} AzH - CO - AzH^2 \\ AzH - CO - AzH^2 \end{matrix}\right.}_{\text{Uréide éthylidénique.}}$$

Mais de plus, dans l'acide pyruvique, le groupe CO^2H se combine à un des amidogènes

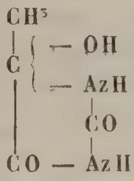
(AzH^2) de 1 molécule d'urée en éliminant H^2O ; aussi les uréides pyruviques sont-elles douées d'une stabilité que ne possèdent pas les uréides aldéhyques, que la simple ébullition avec l'eau dédouble en leurs constituants.

D'après ces données, on doit représenter, suivant M. Grimaux, la constitution du pyvurile par la formule :

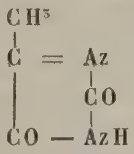


formule qui rend compte de toutes les réactions de ce composé.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, 1 molécule d'eau est fixée ; la molécule d'urée, attachée seulement au carbone CO de l'acide pyruvique, s'élimine et il se forme un corps intermédiaire :

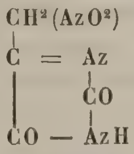


Ce corps, perdant 1 molécule d'eau, fournit la mono-uréide pyruvique :

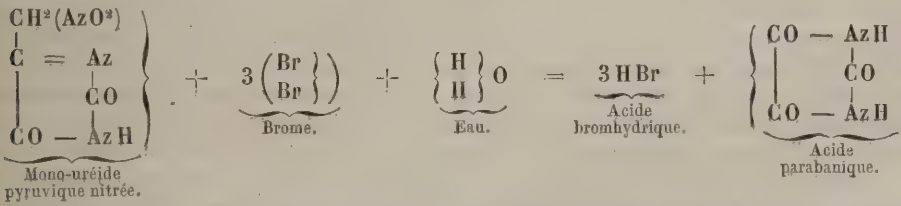


On sait, en effet, que dans les réactions où il tend à se fixer sur le même atome un groupe OH et un groupe AzH^2, il se sépare toujours, soit de l'eau, soit de l'ammoniaque.

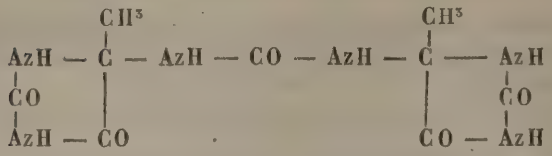
La constitution du dérivé nitré $C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2$ est donné par la formule :



On comprend facilement, en voyant cette formule, comment le brome, par oxydation et substitution, transforme ce corps, en présence de l'eau, en bromopicrine $CBr^3(AzO^2)$ et en acide parabanique :

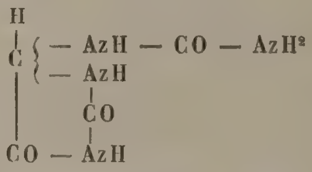


La triuréide dipyruvique $C^9H^{12}Az^6O^5$ a une constitution analogue à celle du pyvurile $C^5H^8Az^4O^3$. Elle représente 2 molécules de ce dernier, moins 1 molécule d'urée. M. Grimaux croit pouvoir la formuler ainsi :



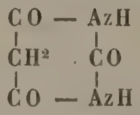
On voit, à l'inspection de ces diverses formules, que les uréides pyruviques sont constituées comme de véritables dérivés uriques.

Le pyvurile, nous l'avons déjà dit, peut être comparé à son homologue inférieur l'allantoïne, qu'il est permis de représenter par la formule :



formule qui ne diffère de celle du pyruvile qu'en ce qu'elle renferme 1 atome d'hydrogène attaché au carbone principal au lieu d'un méthyle CH^3.

La mono-uréide pyruvique, nous l'avons dit également, se rapproche de la malonyl-urée



« La production des uréides pyruviques, dit M. Grimaux en terminant son mémoire, réalise ainsi la première synthèse de composés de même nature que les dérivés uriques, et ce rapprochement est confirmé par le fait important de leur transformation en acide parabanique, produit d'oxydation de l'acide urique et de ses dérivés.

« L'action des acides acétoniques ou aldéhydiques sur l'urée donne un nouveau champ d'expériences, et il est permis d'espérer que les recherches entreprises dans cette voie amèneront la synthèse de véritables composés uriques, tels que la malonyl-urée, la mésoxalyl-urée, etc. »

(*Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXIX, p. 526, 1304, 1478 ; t. LXXX, p. 53, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIII, p. 49.)

Sur le méthyl-hexyl-carbinol.

Par M. C. Schorlemmer.

Il y a déjà quelques années, M. Schorlemmer démontra que le prétendu alcool caprylique obtenu par la distillation de l'huile de ricin avec la soude n'est, en réalité, que du méthyl-hexyl-carbinol. Plus tard, le même chimiste a reconnu que l'octane, préparée au moyen de cet alcool secondaire, présente le même poids spécifique et le même point d'ébullition que le dibutyle préparé au moyen de l'iodure de butyle. M. Schorlemmer avait conclu de là que ces deux hydrocarbures étaient probablement identiques. Si cette conclusion est fondée, l'oxydation du méthyl-hexyl-carbinol doit fournir de l'acide caproïque normal, ce qui est facile à reconnaître depuis que MM. Rossi et Lieben ont publié leurs remarquables recherches sur les acides caproïques de différente origine. C'est en vue de trancher cette question relative à l'histoire de l'alcool octylique que M. Schorlemmer a entrepris le travail dont nous donnons ici l'analyse. L'alcool qu'il a employé, après avoir été purifié par distillation fractionnée, bouillait d'une manière à peu près constante entre 176 et 177 degrés, sous une pression de 734^{mm}.2, la totalité de la colonne de mercure étant immergée dans la vapeur. Il n'était cependant pas encore pur : il renfermait une ou plusieurs acétones et des produits d'un point d'ébullition plus élevé. Comme ces corps auraient pu rendre les résultats douteux, M. Schorlemmer a agité, à plusieurs reprises, le produit avec du bisulfite sodique pour en extraire

les acétones et il l'a distillé de nouveau. Le liquide a passé entièrement entre 177 et 178 degrés sous la pression de 755 millimètres. L'acétone isolée de la combinaison sulfureuse était de l'acétone méthyl-hexylique à peu près pure. Elle bouillait, en effet, entre 173 et 175 degrés, le point d'ébullition qui a été donné pour l'acétone méthyl-hexylique étant 173.

L'alcool ainsi purifié ayant été oxydé a fourni un acide caproïque bouillant entre 204 et 206 degrés sous la pression de 755 millimètres. M. Schorlemmer l'a converti en sels de calcium et de baryum dont il a fait l'analyse et déterminé la solubilité.

Caproate de calcium $(C^6H^{11}O^2)^2Ca'' + H^2O$. — Ce sel est un peu plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid. Par l'évaporation spontanée de sa solution aqueuse, il cristallise en larges aiguilles ou en petites plaques minces très-polies. 100 parties en volume d'une solution de ce sel, saturée à 15 degrés, renferment 2.700 parties en poids de sel anhydre que l'on a déterminé à l'état d'oxyde.

Le caproate normal de calcium possède exactement les mêmes propriétés. MM. Lieben et Rossi ont trouvé que 100 parties en poids de la solution de ce sel, saturée à 18°.5, renferment 2.707 parties de sel anhydre.

Caproate de baryum $(C^6H^{11}O^2)^2Ba''$. — Ce sel est anhydre et beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Il cristallise de ses solutions aqueuses, saturées à chaud, en touffes qui ressemblent à des plumes, toutes propriétés qui sont celles du caproate normal décrit par MM. Lieben et Rossi. 100 parties en volume de sa solution saturée à 15 degrés renferment, en poids, 8.122 parties du sel, déterminé à l'état de carbonate barytique. D'après MM. Lieben et Rossi, 100 parties en poids d'une solution de caproate de baryum normal, saturée à 18°.5, renferment 8.4967 de sel anhydre.

Il résulte de ces données que l'acide caproïque obtenu au moyen du méthyl-hexyl-carbino est le composé normal et que, par conséquent, l'octane préparée à l'aide de cet alcool est l'octane normale. En effet, le caractère secondaire d'un alcool tenant seulement à ce que l'oxhydryle est attaché à un atome de carbone qui se trouve dans le milieu de la chaîne, il est évident qu'en échangeant OH contre H un alcool secondaire peut ou non fournir un carbure normal, suivant le mode de groupement des atomes de carbone qu'il renferme. Dans le cas qui nous occupe, c'est un carbure normal qui se produit.

Notons en passant, toutefois, une différence de propriétés encore inexpliquée, mais dont M. Schorlemmer recherche en ce moment la cause, entre les carbures d'hydrogène gras saturés normaux en général et l'octane dérivé du méthyl-hexyl-carbinol. Lorsqu'on soumet les carbures normaux à l'action du chlore, il se produit simultanément un chlorure primaire $CH^3 - (CH^2)^n - CH^2Cl$ et un chlorure secondaire $CH^3(CH^2)^n - CHCl - (CH^2)^{n'} - CH^3$. De fait, lorsqu'on oxyde ce mélange de chlorures préalablement convertis en alcools, on obtient, outre les autres acides gras que la théorie fait prévoir, de l'acide acétique en grande quantité. Rien de tel n'a lieu avec l'octane dérivée du méthyl-hexyl-carbinol : il se produit, dans ce cas, une petite quantité d'acide octylique et un mélange d'acides gras inférieurs (probablement d'acide valérique et d'acide propionique) ; mais il ne se forme pas la moindre trace d'acide acétique.

Pourquoi cette octane diffère-t-elle des autres paraffines normales ? C'est ce que M. Schorlemmer compte rechercher plus tard.

M. Schorlemmer a constaté, avons-nous dit, que le méthyl-hexyl-carbinol bout entre 177 et 178 degrés et non à 181 degrés, comme il l'avait cru d'abord d'après des expériences faites avec des quantités moindres de matière et moins sûres par conséquent. Il déduit de ce point d'ébullition cette loi que les alcools secondaires normaux, renfermant le groupe $CH.OH - CH^3$, bouillent à la même température que les alcools primaires normaux renfermant 1 atome de carbone de moins qu'eux. La table suivante montre ces rapprochements. M. Schorlemmer n'y a fait entrer que les alcools qui ont été l'objet d'études assez complètes pour que leur point d'ébullition ne puisse inspirer aucun doute.

	Point d'ébullition.		Point d'ébullition.
Alcool propylique primaire $C^3H^7.OH$	97° - 98°	Alcool butylique secondaire $C^3H^6(OH).CH^3$	96° - 98°
Alcool amylique primaire $C^5H^{11}.OH$	137°	Alcool hexylique secondaire $C^5H^{10}(OH).CH^3$	136°
Alcool heptylique primaire $C^7H^{15}.OH$	175°,5 - 177°,5	Alcool octylique secondaire $C^7H^{14}(OH).CH^3$	177° - 178°

Ceci démontre que l'élévation de point d'ébullition qui résulte de la substitution du méthyle à l'hydrogène est exactement compensée par l'abaissement qui résulte, d'après Naumann, de la substitution de l'oxygène à l'hydrogène au milieu de la chaîne d'atomes. Comme une dernière preuve de ce fait, on peut encore citer l'exemple de l'alcool isobutylique primaire et du méthyl-isobutyl-carbinol qui, tous deux, bouillent à 108 degrés.

(*Journal of the chemical Society* [ser. 2], t. XII, p. 1029.)

Sur une nouvelle fonction chimique, les carbonyles, et sur la véritable fonction du camphre ordinaire.

Par M. Berthelot.

Nous avons souvent dit que définir un corps c'est le classer. Aussi longtemps qu'un corps reste seul de son espèce, isolé, il est une énigme pour la science. On le rapproche d'autres composés dont aucun ne possède l'ensemble des propriétés qui le caractérisent, et, trouvant qu'il présente des anomalies dans quelque série qu'on le classe, on ne sait comment le considérer. Il en est ainsi jusqu'au jour où l'on découvre des corps nouveaux jouissant d'un ensemble de propriétés analogues aux siennes et où tous ces corps réunis forment une nouvelle série, constituent une nouvelle fonction chimique.

Lorsqu'on ne connaissait que le phénol ordinaire, par exemple, on ne savait quelle fonction attribuer à ce composé singulier. Était-ce un alcool? Il se rapprochait bien des alcools par des propriétés nombreuses, mais il s'en éloignait par d'autres caractères tout aussi nombreux. Était-ce un acide? Bien des réactions tendaient à le faire admettre; mais d'autres réactions rendaient cette supposition inadmissible. Seul de son espèce, le phénol ne pouvait pas être classé, c'est-à-dire défini scientifiquement.

Mais on découvre des composés, le crésol, le thymol, le xylénol, le phlorol, etc., qui tous ont, comme le phénol, des propriétés qui les rendent intermédiaires entre les alcools et les acides. M. Berthelot les réunit alors dans une seule et même classe de corps, *les phénols*, dont il décrit les propriétés fondamentales, propriétés que, quelque temps après, M. Kekulé explique au moyen de sa belle théorie des composés aromatiques. Les phénols à partir de ce moment sont définis, connus, classés.

Ce que M. Berthelot a fait il y a près de vingt ans pour les phénols, il vient de le faire pour les camphres.

Qu'est-ce que le camphre ordinaire? Les chimistes jusqu'ici n'ont pas été capables de répondre à cette question. Par la plupart de ses caractères, le camphre se rapproche des aldéhydes; mais il s'en éloigne par un point très-important. Lorsqu'on les oxyde, les aldéhydes dérivées d'un alcool monoatomique, c'est-à-dire les aldéhydes à un seul atome d'oxygène, fixent un second atome de cet élément et donnent naissance à un acide monoatomique; c'est ainsi que l'aldéhyde ordinaire C^2H^4O donne, à l'oxydation, de l'acide acétique et l'hydrure de benzoïle C^7H^6O donne de l'acide benzoïque $C^7H^6O^2$; dans les mêmes conditions le camphre fixe O^3 et donne un acide diatomique et bibasique, l'acide camphorique, comme l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{10}H^{16}O}_{\text{Camphre.}} + \underbrace{O^3}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{C^{10}H^{16}O^4}_{\text{Acide camphorique.}}$$

Autre caractère distinctif: les aldéhydes ne sont point susceptibles de fixer les éléments de l'eau. Le camphre, au contraire, lorsqu'on le chauffe avec des alcalis, fixe 1 molécule de

l'alcali et se convertit dans le sel de potasse d'un acide, l'acide campholique, qui dérive du camphre par addition de 1 molécule d'eau. Cette réaction est analogue à celle qui fournit l'acide formique en partant de l'oxyde de carbone.

$$\underbrace{CO}_{\text{Oxyde de carbone.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} CHO \\ K \end{matrix}\right\} O}_{\text{Formiate de potassium.}}$$

$$\underbrace{C^{10}H^{16}O}_{\text{Camphre.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^{10}H^{17}O \\ K \end{matrix}\right\} O}_{\text{Campholate de potassium.}}$$

Par contre, le camphre se rapproche complétement des aldéhydes par la faculté qu'il a de fixer de l'hydrogène et de se convertir en un composé de nature alcoolique, le bornéol ; il prend, en outre, naissance dans l'oxydation du camphène $C^{10}H^{16}$, absolument comme l'aldéhyde acétique prend naissance dans l'oxydation de l'éthylène :

$$\underbrace{C^{10}H^{16}}_{\text{Camphène.}} + \underbrace{O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{C^{10}H^{16}O}_{\text{Camphre.}}$$

$$\underbrace{C^2H^4}_{\text{Ethylène.}} + \underbrace{O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{C^2H^4O}_{\text{Aldéhyde acétique.}}$$

et dans l'oxydation de l'hydrure de camphène, comme l'aldéhyde ordinaire dans l'oxydation de l'hydrure d'éthyle :

$$\underbrace{C^{10}H^{18}}_{\text{Hydrure de camphène.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^{10}H^{16}O}_{\text{Camphre.}}$$

$$\underbrace{C^2H^6}_{\text{Hydrure d'éthyle.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^2H^4O}_{\text{Aldéhyde.}}$$

Enfin, le camphre peut être régénéré du bornéol lorsqu'on oxyde ce dernier, comme les aldéhydes ordinaires des alcools qui leur correspondent :

$$\underbrace{C^{10}H^{18}O}_{\text{Bornéol.}} + \underbrace{O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^{10}H^{16}O}_{\text{Camphre.}}$$

$$\underbrace{C^2H^6O}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^2H^4O}_{\text{Aldéhyde.}}$$

Ces caractères étant donnés, il suffisait de découvrir de nouveaux corps analogues au camphre pour qu'il devînt possible de réunir ces corps en une classe à part de composés, subdivision de la grande fonction des aldéhydes. Or, il existe actuellement deux corps semblables au camphre par leurs propriétés : l'oxyde d'allylène ou aldéhyde éthénylformique (diméthylène-carbonyle de Berthelot) $C^3H^4O = \left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ O \\ H \end{matrix}\right\}$ et le corps $C\left\{\begin{matrix} \left(\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^2 \end{matrix}\right)' \\ O'' \\ H \end{matrix}\right\}$ que M. Berthelot appelle improprement *diphénylène-carbonyle*, corps auxquels il faut probablement joindre la subérone $C^7H^{12}O$, qui, suivant toutes les probabilités, possède une constitution pareille.

Ces analogies bien constatées viennent de permettre à M. Berthelot d'établir la nouvelle classe de composés à laquelle le camphre appartient ; il désigne improprement, comme nous le verrons plus loin, sous le nom de *carbonyles* les corps qu'elle renferme. Nous les désignerons sous le nom de *camphres*.

Les camphres sont caractérisés par les propriétés suivantes :

1° Ils peuvent fixer de l'hydrogène et se convertir en alcools. Réciproquement, les alcools ainsi engendrés peuvent régénérer les carbonyles par perte d'hydrogène.

2° Ils peuvent être formés directement ou indirectement par la substitution de O à H^2 dans des carbures d'hydrogène qui renferment 2 atomes d'hydrogène de plus qu'eux, et directement par l'oxydation de carbures d'hydrogène qui contiennent un nombre égal d'atomes d'hydrogène. C'est ainsi que le camphre $C^{10}H^{16}O$ se forme par l'oxydation directe du camphène $C^{10}H^{16}$ et par la substitution de O à H^2 dans l'hydrure de camphène $C^{10}H^{18}$.

3° Ils peuvent fixer 1 molécule d'eau et se convertir en acides monobasiques :

$$\underbrace{C^{10}H^{16}O}_{\text{Camphre.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{10}H^{18}O^2}_{\text{Acide campholique.}}$$

$$\underbrace{C^{13}H^8O}_{\text{Diphénylène carbonyle.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{13}H^{10}O^2}_{\text{Acide diphénylformique.}}$$

$$\underbrace{C^3H^4O}_{\text{Oxyde d'allylène.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^3H^6O^2}_{\text{Acide propionique.}}$$

4° Les camphres peuvent être changés en acides bibasiques par fixation de 3 atomes d'oxygène :

$$\underbrace{C^{10}H^{16}O}_{\text{Camphre.}} + \underbrace{O^3}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{C^{10}H^{16}O^4}_{\text{Acide camphorique.}}$$

$$\underbrace{C^3H^4O}_{\text{Oxyde d'allylène.}} + \underbrace{O^3}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{C^3H^4O^4}_{\text{Acide malonique.}}$$

Il est probable que, dans cette réaction, les camphres se convertissent d'abord en un acide monobasique par fixation de O, et que l'acide ainsi formé fixe, à son tour, 1 molécule d'oxygène O^2 et se convertit en un acide bibasique.

5° Les camphres peuvent être formés analytiquement au moyen d'une seule molécule d'acide bibasique, par perte d'eau et d'anhydride carbonique :

$$\underbrace{C^nH^{2p}O^4}_{\text{Acide bibasique.}} - \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} - \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{n-2}H^{2p-2}O}_{\text{Camphre.}}$$

Ce mode de formation rappelle celui des acétones ; mais celles-ci dérivent de 2 molécules distinctes d'acide monobasique , tandis que les camphres dérivent d'une seule molécule d'acide bibasique, ce qui établit une grande différence entre ces deux réactions.

Les camphres se trouvant ainsi définis, il reste à déterminer ce qui, dans leur constitution, explique leurs caractères. M. Berthelot s'acquitte de la seconde partie de la tâche en considérant ces corps comme des aldéhydes primaires non saturées.

On sait que les aldéhydes se divisent actuellement en deux grandes classes : les aldéhydes primaires ou *aldéhydes proprement dites* et les aldéhydes secondaires ou *acétones*.

Les aldéhydes primaires ont pour type l'aldéhyde méthylique $C\left\{\begin{matrix}H\\O''\\H\end{matrix}\right\}$: on peut les considérer comme formées par l'union du groupe aldéhydique $C\left\{\begin{matrix}-\\O\\H\end{matrix}\right\}$ avec un radical quelconque qui peut être l'hydrogène, comme dans le cas spécial de l'aldéhyde méthylique, mais qui est, le plus souvent, un radical alcoolique ou phénique, comme dans l'aldéhyde acétique ou méthyl-formique $C\left\{\begin{matrix}CH^3\\O''\\H\end{matrix}\right\}$, dans l'aldéhyde propionique ou éthyl-formique $C\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\O''\\H\end{matrix}\right\}$, dans l'aldéhyde benzoïque ou phényl-formique $C\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\O''\\H\end{matrix}\right\}$, etc.

Il résulte de la constitution même de ces corps que, si on les soumet à des actions hydrogénantes, un atome d'hydrogène doit s'unir à une des deux affinités du carbone antérieurement saturé par l'oxygène, et que l'une des deux affinités de l'oxygène, ainsi devenue libre, doit fixer un second atome d'hydrogène, de manière à ce que le groupe aldéhydique $C\left\{\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}$ se trouve transformé en groupe alcoolique $C\left\{\begin{matrix}OH\\H^2\end{matrix}\right\}$. Les aldéhydes primaires doivent donc fixer H^2 sous l'influence des agents hydrogénants pour se convertir en alcools, et c'est ce qu'elles font.

Il résulte encore de leur constitution que, lorsqu'on les oxyde au lieu de les hydrogéner, elles peuvent perdre un atome d'hydrogène auquel se substitue, par une de ses affinités, un atome d'oxygène, dont la seconde affinité libre fixe l'atome d'hydrogène éliminé, de manière à ce que le groupe aldéhydique $C\left\{\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}$ soit transformé en groupe acide $C\left\{\begin{matrix}O''\\OH\end{matrix}\right.$. Les aldéhydes primaires doivent donc pouvoir fixer directement un atome d'oxygène en se transformant en acide, ce qui est effectivement le cas observé.

Les aldéhydes secondaires ont pour type l'acétone $C\left\{\begin{matrix}CH^3\\O\\CH^3\end{matrix}\right\}$. Tandis que les aldéhydes primaires peuvent être dérivées de l'aldéhyde méthylique par la substitution d'un radical alcoolique ou phénique à l'un des deux atomes d'hydrogène qu'elle renferme, les aldéhydes secondaires peuvent être considérées comme dérivant de la même aldéhyde méthylique par la substitution de deux radicaux alcooliques ou phéniques aux deux atomes d'hydrogène. Il en résulte que les aldéhydes secondaires, au lieu de renfermer le groupe aldéhydique $C\left\{\begin{matrix}O''\\H\end{matrix}\right.$, renferment seulement le groupe acétonique CO. De là des propriétés différentes.

Il est évident, en effet, que si l'on peut encore remplacer l'oxygène du groupe CO par $\left.\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}\right\}$, et obtenir ainsi, par fixation de deux H, un alcool d'une nature particulière (alcool secondaire), qui renferme le groupe alcoolique secondaire $C\left\{\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}\right\}$ au lieu du groupe alcoolique primaire $C\left\{\begin{matrix}OH\\H^2\end{matrix}\right\}$, il est impossible de remplacer dans ces aldéhydes, par le groupe OH, un atome d'hydrogène qu'elles ne renferment pas. Les aldéhydes secondaires, ou acétones, doivent donc être, et sont en effet, incapables de se convertir en acides par fixation directe de O, absolument comme les alcools qui en dérivent et qui ne fournissent pas d'acides par la substitution de O'' à H^2.

Les alcools tertiaires, qui sont constitués par le groupe COH uni à trois radicaux alcooliques ou phéniques, ne peuvent, par l'oxydation, ni perdre deux atomes d'hydrogène, qu'ils ne renferment pas, pour se transformer en aldéhydes, ni échanger contre OH un seul atome d'hydrogène qu'ils ne contiennent pas davantage et se convertir en acides. L'oxydation ne peut que briser leur molécule. Il suit de là que, s'il existe trois classes d'alcools primaires $C\left\{\begin{matrix}R'\\H^2\\OH\end{matrix}\right\}$, les alcools secondaires $C\left\{\begin{matrix}R'\\H\\OH\\R'\end{matrix}\right\}$ et les alcools tertiaires $C\left\{\begin{matrix}R'\\R'\\R'\\OH\end{matrix}\right\}$, il ne peut exister que deux grandes classes d'aldéhydes : les aldéhydes primaires $C\left\{\begin{matrix}R'\\O\\H\end{matrix}\right\}$ correspondant aux alcools primaires et les aldéhydes secondaires ou acétones $C\left\{\begin{matrix}R'\\O''\\R'\end{matrix}\right\}$ correspondant aux alcools secon-

daires, aucune aldéhyde ne correspondant aux alcools tertiaires.

Toutefois, chacune de ces deux grandes classes d'aldéhydes peut être subdivisée en deux sous-classes, suivant qu'elles sont saturées ou qu'elles ne le sont pas. Il est évident, en effet, que le radical uni au groupe COH dans les aldéhydes primaires, comme les radicaux unis au groupe CO dans les aldéhydes secondaires, peut être un radical monoatomique, auquel cas l'aldéhyde est saturée; mais peut-être aussi un radical tri ou pentatomique fonctionnant comme monovalent, auquel cas l'aldéhyde n'est pas saturée.

C'est ainsi que l'oxyde d'allylène $C\left\{\begin{array}{l}(C^2H^3)'''\\ O''\\ H\end{array}\right\}$ n'est pas saturé puisque le groupe C^2H^3, qui possède trois affinités libres, n'en échange qu'une seule contre une affinité du carbone et que, par conséquent, cette aldéhyde fonctionne comme un radical bivalent.

De même, l'acétone hypothétique $C\left\{\begin{array}{l}(C^2H^3)'''\\ O''\\ (C^2H^3)'''\end{array}\right\}$ ne serait pas saturée et fonctionnerait comme un radical tétravalent.

Ajoutons que la théorie fait prévoir un autre ordre d'acétones non saturées, fonctionnant comme des radicaux bivalents et provenant de l'union du groupe CO avec deux radicaux diatomiques comme l'indique la formule générale $C\left\{\begin{array}{l}R''\\ O''\\ R''\end{array}\right\}$. Ces acétones, dont le diméthylène-carbonyle $C\left\{\begin{array}{l}CH^2\\ O\\ CH^2\end{array}\right\}$ serait un exemple, seraient isomériques avec des aldéhydes primaires au même degré de saturation qu'elles. On a, en effet :

$$\underbrace{CO\left\{\begin{array}{l}CH^2 -\\ CH^2 -\end{array}\right\}}_{\text{Diméthylène-carbonyle.}} = \underbrace{CO\left\{\begin{array}{l}(C^2H^3)'''\\ H\end{array}\right.}_{\text{Aldéhyde vinyl ou éthenyl-formique.}}$$

$$\underbrace{CO\left\{\begin{array}{l}C^6H^4\\ C^6H^4\end{array}\right\}}_{\text{Diphénylène-carbonyle.}} = CO\left\{\begin{array}{l}(C^{12}H^7)'''\\ H\end{array}\right.$$

C'est à cette classe particulière d'acétones que reviendrait le nom générique de *carbonyles* que M. Berthelot, à tort selon nous, a proposé pour les camphres. Ces carbonyles pourraient, comme les camphres, fixer H^2O. Seulement, dans ce cas, au lieu d'acides, ils fourniraient des corps mixtes jouant à la fois le rôle d'alcools et d'acétones :

$$\underbrace{\left(\begin{array}{l}CH^3\\ \mid\\ C\\ \mid\\ C\left\{\begin{array}{l}O''\\ H\end{array}\right.\end{array}\right)}_{\text{Aldéhyde éthenyl-formique.}} + \underbrace{H.OH}_{\text{Eau.}} = \underbrace{\left\{\begin{array}{l}CH^3\\ \mid\\ CH^2\\ \mid\\ C\left\{\begin{array}{l}O''\\ OH\end{array}\right.\end{array}\right.}_{\text{Acide propionique.}}$$

$$\underbrace{C\left\{\begin{array}{l}CH^2\\ O\\ CH^2\end{array}\right\}}_{\text{Diméthylène-carbonyle.}} + \underbrace{H.OH}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C\left\{\begin{array}{l}CH^3\\ O\\ CH^2.OH\end{array}\right.}_{\text{Alcool-acétone de la série propylique.}}$$

En outre, les carbonyles ne pourraient en aucun cas, à la manière de l'aldéhyde ordinaire, échanger H contre OH et donner un acide monobasique correspondant. Le camphre, au contraire, c'est M. Berthelot lui-même qui l'a démontré, fournit, sinon directement, parce que dans ce cas l'oxydation va trop loin, du moins indirectement, lorsqu'on le traite par les alcalis en solution alcoolique, un acide, l'acide camphique, qui a pour formule brute :

$$C^{10}H^{16}O^2$$

et qui en dérive, par conséquent, absolument de la même manière que l'acide acétique $C^2H^4O^2$ de l'aldéhyde ordinaire C^2H^4O, c'est-à-dire par simple fixation d'oxygène.

Nous pouvons donc dès à présent établir qu'il existe, à côté des aldéhydes primaires saturées, des aldéhydes primaires non saturées et, à côté des aldéhydes secondaires ou acétones saturées, des acétones non saturées, le degré de saturation pouvant servir à subdiviser encore entre elles les aldéhydes non saturées.

Les aldéhydes primaires non saturées, et possédant seulement deux affinités libres, ne sont autre chose que les camphres.

Les acétones non saturées et ne possédant que deux affinités de libres ne sont pas encore connues, non plus que les acétones et les aldéhydes non saturées possédant un nombre d'affinités libres supérieur à deux. Elles seraient isomères chacune d'un camphre et mériteraient la dénomination générale de *carbonyles* que M. Berthelot a improprement appliquée aux camphres eux-mêmes.

(*Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXIX, p. 1093.)

Recherches sur les matières albuminoïdes.

Par M. P. Schutzenberger.

Au commencement de ce siècle, partant d'idées métaphysiques que rien ne justifiait, on établissait une différence capitale entre les produits organiques et les produits minéraux : ceux-ci relevaient uniquement de la chimie et pouvaient être détruits par l'analyse et reconstitués par la synthèse ; ceux-là relevaient du domaine de la vie ; on pouvait les brûler, en déterminer les éléments, la composition ; mais les recomposer au moyen des éléments minéraux, jamais : jamais le laboratoire ne pourrait engendrer ce que les forces vitales engendrent.

Cependant, les chimistes se mirent à l'œuvre. En soumettant les principes immédiats tirés des végétaux et des animaux à des combustions incomplètes, ils les transformèrent en produits plus simples ; en faisant agir sur eux le chlore, le brome, les acides, ils obtinrent des produits substitués. Ces produits leur permirent de remonter à la constitution de ceux dont ils dérivaient. Cette connaissance acquise, un second pas fut franchi ; on remonta l'échelle qu'on avait descendue, et l'on parvint, à l'aide de composés relativement simples, à reconstituer synthétiquement les composés les plus compliqués que l'on extrait directement des corps vivants. Enfin, il restait une découverte à faire ; on la fit : on prépara, au moyen du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, les corps les plus simples qui servent de point de départ à la synthèse des corps plus compliqués, et la synthèse totale des composés organiques fut faite. Les corps organiques ne relevèrent plus des *forces vitales*, mais des forces physico-chimiques, comme les autres, et ils constituèrent simplement la série très-riche du carbone, comme les dérivés oxygénés, chlorés, bromés, etc., de l'azote constituent la série, relativement pauvre, de ce dernier métalloïde.

La métaphysique ne se tint pas pour battue.

On accepta — il le fallait bien — qu'entre les composés organiques cristallisables, dont on peut déterminer la formule exacte et la constitution, et les composés minéraux il n'y avait aucune différence essentielle ; mais on remarquait souvent dans les composés organiques des propriétés spéciales que l'on ne retrouvait plus dans les composés minéraux, par exemple la faculté de dévier en solution le plan de polarisation de la lumière. Ces propriétés-là étaient bien l'œuvre de la vie ; jamais on n'arriverait à obtenir synthétiquement des corps qui en seraient doués. On préparerait bien de l'acide tartrique, mais de l'*acide tartrique inactif* ; on préparerait bien de l'alcool amylique, mais de l'alcool amylique inactif. Jamais un composé actif ne prendrait naissance dans un laboratoire. Du moins M. Pasteur l'affirmait.

Mais la science continuait de progresser et venait bientôt renverser ce second échafaudage de la métaphysique comme elle avait renversé le premier. M. Jungfleisch a prouvé assez récemment que, lorsqu'on chauffe l'acide tartrique droit avec de l'eau, ce corps se convertit en un mélange d'acide paratartrique et d'acide tartrique inactif, et qu'il s'établit entre ces deux corps un équilibre variant avec la quantité d'eau employée et la température. A 175 de-

grés, c'est l'acide paratartrique qui domine dans le mélange ; plus bas, c'est l'acide inactif. Les acides paratartrique et tartrique inactif peuvent donc se convertir l'un dans l'autre et, lorsqu'on a le dernier de ces produits, rien n'est facile, par conséquent, comme de remonter au premier, c est-à-dire aux acides tartriques droit et gauche, puisque l'acide tartrique droit et l'acide tartrique gauche sont les produits du dédoublement de l'acide paratartrique. Pour compléter son travail. M. Jungfleisch a préparé de l'acide tartrique par synthèse totale, puis, chauffant ce corps à 175 degrés avec de l'eau, il l'a converti en acide paratartrique qu'il a dédoublé en acide dextroracémique et en acide lévoracémique. La synthèse totale de composés doués de pouvoir rotatoire était donc faite, malgré les affirmations hasardées de M. Pasteur. La seconde ligne de défense des chimistes métaphysiciens était forcée.

Restait la dernière.

A côté des corps cristallisables que l'on trouve dans les organismes vivants, qui, presque tous, sont le résultat de la combustion vitale, qui s'éliminent alors comme de véritables corps minéraux impropres à la vie, et que l'on peut produire artificiellement dans les laboratoires; à côté de ces corps s'en trouvent d'autres qui ne cristallisent pas, qui sont coagulables, qui sont susceptibles de s'organiser, qui forment la base de nos tissus, en dehors desquels la vie ne saurait se concevoir. Il y a les principes albuminoïdes. Ceux-là, on défiait bien les chimistes de les obtenir jamais synthétiquement.

Cette troisième ligne de défense n'est pas encore prise; mais elle est sérieusement menacée. M. Schützenberger, par le travail que nous allons analyser, vient d'établir autour d'elle une première parallèle, et il se propose de poursuivre énergiquement ses travaux d'attaque. Nous pouvons donc prédire, dès aujourd'hui, que la place ne tardera pas à être emportée.

Le premier pas à faire, lorsqu'on veut arriver à faire la synthèse d'un composé quelconque, consiste à en faire d'abord l'analyse raisonnée, à déterminer sa constitution, à savoir quels sont les groupements plus simples qui s'unissent pour les former. Une fois cette première étude faite, la synthèse vient vite la compléter. S'il en fallait une preuve, nous la trouverions dans les beaux travaux entrepris par M. Grimaux sur la synthèse des composés uriques et dont nous avons rendu compte plus haut dans ce numéro.

Avant de songer à tenter la synthèse des composés protéiques, il fallait d'abord savoir ce que sont ces composés, quelle est leur constitution. C'est cette recherche que M. Schützenberger a entrepris et dont il vient de publier les premiers résultats. Le problème n'est point encore résolu ; mais on sent que le chimiste le serre de près et que la solution est proche.

Les expériences de M. Schützenberger ont porté sur l'albumine de l'œuf coagulée par la chaleur et bien lavée, ainsi que sur l'albumine purifiée par le procédé de M. Wurtz et coagulée ensuite.

Chauffée avec deux fois son poids d'hydrate de baryum cristallisé et avec dix fois son poids d'eau, l'albumine se dissout d'abord. Quand la température a atteint le point d'ébullition, il commence à se dégager de l'ammoniaque en même temps qu'il se précipite du carbonate barytique.

Lorsqu'au lieu d'opérer à 100 degrés, à la pression ordinaire, on opère dans un autoclave à 140-150 degrés, l'action est plus complète. Dans le premier cas, en effet, la quantité d'ammoniaque produite a été de 1.70 pour 100 d'albumine sèche et, dans le second, elle a été de 4.1. Dans l'un comme dans l'autre cas, le poids du carbonate de baryte a été tel qu'il a été possible d'en conclure que l'ammoniaque et l'anhydride carbonique dégagés sont exactemen dans les rapports exigés par l'urée. Ainsi, dans l'expérience faite à 140-150 degrés, le poids de l'ammoniaque ayant été 4.1, celui du carbonate de baryum a été de 24.0; le calcul exigerait 23.7.

Le précipité barytique formé pendant l'ébullition renferme, outre le carbonate, un peu d'oxalate et de sulfite de baryum.

M. Schützenberger conclut, de ces observations, que la molécule de l'albumine renferme le groupement de l'urée et peut être considerée comme une uréide complexe. La production d'oxalate y démontre, en outre, l'existence d'un groupement analogue à l'oxamide et la production d'une quantité de soufre qui se sépare, non point à l'état de sulfure, mais à l'état de

sulfite, preuve qu'elle contient en outre un groupement sulfureux qui paraît être la taurine. La taurine se dédouble, en effet, en sulfate et en acétate sous l'influence des alcalis bouillants et M. Schützenberger a pu retrouver des quantités notables d'acide acétique dans la liqueur qui provient de l'action de la baryte sur l'albumine.

Cette liqueur, séparée par filtration du précipité barytique, débarrassée de l'ammoniaque par une ébullition prolongée, rappelle la bière par sa couleur. Concentrée, après avoir été traitée par un courant d'anhydride carbonique, qui précipite la baryte libre et par la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire pour précipiter la baryte combinée, et après avoir été filtrée, elle se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Les eaux-mères fournissent de nouveaux cristaux par concentration, et il reste à la fin une dernière eau-mère sirupeuse, sucrée, relativement peu abondante, qui ne cristallise plus que très-lentement, mais qui, desséchée entièrement, cède encore à l'alcool une notable quantité de produits cristallisables.

M. Schützenberger a analysé soigneusement ces diverses cristallisations, et le problème de la constitution de l'albumine serait résolu à cette heure s'il n'y avait trouvé que des corps déjà connus. Mais il y a rencontré des corps nouveaux, encore inconnus et dont l'étude préalable doit être faite avant que ce grand problème soit définitivement résolu. Seulement, cette seconde étude est beaucoup plus simple que la première.

Les résultats trouvés jusqu'ici sont les suivants :

On rencontre dans les produits cristallisés environ 5 pour 100 (du poids de l'albumine) de tyrosine, de l'acide amido-œnanthylique (très-peu), une quantité notable d'acide amido-caproïque ou leucine, de l'acide amido-valérique ou butalanine et de l'acide amido-butyrique.

Analysant ces premiers résultats, M. Schützenberger fait remarquer que l'albumine ne peut, en aucun cas, être le résultat unique de l'union de la leucine et de ses homologues avec les éléments de l'urée, comme on l'a prétendu. Effectivement, la formule empirique qui concorde le mieux, pour l'albumine, avec les analyses est $C^{72}H^{112}Az^{18}O^{22}S$. Enlève-t-on de cette formule l'urée trouvée et y remplace-t-on le soufre par une quantité équivalente d'oxygène, on a $C^{70}H^{104}Az^{14}O^{22}$, rapports qui, complétés par l'addition d'une quantité d'eau suffisante pour que la formule renferme la quantité d'oxygène qu'exige la proportion Az^nO^{2n} qui existe dans la leucine et ses homologues, donnent $C^{70}H^{116}Az^{14}O^{28}$. Il manque à cette formule 38 atomes d'hydrogène pour qu'elle puisse représenter un corps de la série $C^nH^{2n+1}AzO^2$ (leucine et homologues).

L'expérience a, d'ailleurs, confirmé ces considérations théoriques puisque, à côté de la leucine et de ses homologues, M. Schützenberger a pu isoler des corps cristallisés et définis qui en diffèrent par de l'hydrogène en moins.

Le plus important de ces derniers, par la quantité, se trouve dans les eaux-mères des premières cristallisations et s'obtient en évaporant celles-ci à sec et en épuisant par l'alcool absolu. La solution alcoolique concentrée laisse rapidement déposer, par le refroidissement, une masse cristalline formée de grumeaux caséeux blancs. Purifiés par plusieurs cristallisations dans l'alcool, ces cristaux ont donné à l'analyse :

Carbone...............	50.0		....
Azote..................	13.6	—	14.0
Hydrogène.............	8.1	—	8.2

nombres qui conduisent à la formule $C^{12}H^{23}Az^3O^5$. Bien entendu, cette formule n'est donnée que pour traduire les résultats analytiques, rien ne prouvant encore qu'elle représente véritablement la molécule du nouveau corps.

Cette substance est sucrée, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, précipitable par l'azotate acide de mercure, volatilisable en partie par la chaleur. En même temps qu'elle, M. Schützenberger a rencontré deux autres composés cristallisables en feuillets et en mamelons, précipitables aussi par l'azotate mercurique acide et présentant une composition qui est celle de la leucine, moins un certain nombre d'atomes d'hydrogène.

Ces corps constituent-ils des termes d'une série parallèle à celle des acides amidés de la série grasse, contenant moins d'hydrogène, des isologues de ces derniers corps répondant à la formule $C^nH^{2n-1}AzO^2$? Sont-ils plutôt des combinaisons complexes de la leucine et de

ses homologues avec un acide plus riche en oxygène? C'est ce qu'il serait difficile de décider en l'état. Cette seconde supposition n'a, en effet, rien d'invraisemblable, M. Schützenberger ayant effectivement rencontré au moins deux acides de cet ordre, auxquels on doit que la baryte qui a servi à la réaction ne soit pas entièrement précipitée par l'anhydride carbonique. Ces acides sont amorphes ou difficilement cristallisables, déliquescents et ne précipitent point l'azotate mercurique, ce qui rend leur étude et leur séparation très-difficile. L'un d'eux offre la composition d'un isomère de l'acide aspartique, déjà trouvé par Kessler parmi les produits de décomposition de l'albumine par l'acide sulfurique; mais il en diffère par sa grande solubilité dans l'eau. Un autre, moins abondant, a donné à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule d'un acide diamidocitrique.

Ces acides qui, dans tous les cas, se rapprochent des acides malamique, glutamique, aspartique exigent de nouvelles recherches.

Il faut encore signaler, parmi les produits de l'action de la baryte sur l'albumine, une certaine quantité de dextrine.

Ajoutons que la baryte ne transforme pas directement l'albumine dans les divers produits que nous venons de passer en revue. Il se forme des corps intermédiaires qui offrent de l'intérêt parce qu'ils permettent de suivre le dédoublement progressif de l'albumine en corps de moins en moins complexes. Par exemple, lorsqu'on fait bouillir l'albumine pendant une heure ou une heure et demie, avec de l'acide sulfurique étendu, cette substance se scinde en deux parties égales ou à peu près; l'une soluble renfermant:

Carbone	49.0
Hydrogène	6.8
Azote	14.5

l'autre insoluble renfermant:

Carbone	53.3
Hydrogène	7.2
Azote	14 2

La première, celle qui est soluble, n'offre plus les réactions colorées qui caractérisent les matières protéiques; la seconde, celle qui est insoluble, les présente d'une manière nette. Sous l'influence de l'hydrate barytique, l'une et l'autre fournissent les mêmes dérivés, à cela près que la partie soluble ne donne pas de tyrosine, tandis que la partie insoluble en fournit. C'est donc au groupement tyrosique qu'ils renferment que les matières protéiques doivent les colorations qu'elles prennent quand on les traite par l'azotate mercurique, par l'acide azotique, par un mélange d'acide sulfurique et de sucre.

En résumé, entre 100 et 140 degrés, la baryte dédouble l'albumine, avec fixation d'eau sur ce corps, en acides carbonique, oxalique, sulfureux et acétique, et en ammoniaque, corps que l'on peut considérer comme les éléments de l'urée, de l'oxamide et de la taurine; en tyrosine, en acides amidés de la série grasse et en acides amidés plus oxygénés et moins hydrogénés.

Les matières albuminoïdes autres que l'albumine donnent les mêmes produits de décomposition et c'est surtout dans les proportions relatives de ces produits qu'on trouvera probablement la raison des nombreuses variétés de ces corps si complexes et à équivalents s élevés.

Tel est, en substance, le travail de M. Schützenberger. C'est le premier travail sérieux qui ait été publié sur la constitution de l'albumine. La voie est maintenant ouverte; le problème ne peut tarder à être résolu.

(*Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, **t. LXXX, p. 232.**)

De la décomposition de la liqueur de Fehling ; dosage du glucose en présence du sucre.

Par MM. P. Champion et H. Pellet.

La liqueur de Fehling, appliquée au dosage du glucose en présence du sucre, donne lieu à de fréquentes erreurs, qui varient avec la composition de la liqueur, sa concentration et la manière dont on l'emploie.

D'après les intéressantes recherches de M. Feltz à ce sujet, le sucre pur, en présence de la liqueur cupropotassique, maintenue quelque temps à l'ébullition, agit comme le glucose ; mais, en outre de l'action signalée par ce chimiste, le réactif de Fehling peut se décomposer dans quelques autres cas que nous allons examiner. Nous prenons, comme point de départ de nos expériences, la formule indiquée par M. Ch. Viollette et qui est généralement adoptée. Quant au dosage du cuivre, ramené à l'état de bioxyde, nous avons employé la méthode de M. Weil, dont la sensibilité permet d'apprécier des quantités très-faibles de métal.

Nous reviendrons d'ailleurs plus loin sur cette méthode, appliquée au dosage du glucose en présence du sucre.

La liqueur de Fehling, additionnée d'eau, se décompose à l'ébullition (1), et cette action est d'autant plus rapide que la liqueur est plus étendue.

EXEMPLES :

1° Soit :

10 centimètres cubes liqueur Fehling + 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, décolorée par protochlorure d'étain.. $8^{cc}.2$

10 centimètres cubes liqueur Fehling + 20 centimètres cubes d'eau distillée, maintenus à l'ébullition pendant 5 minutes, léger précipité (Cu^2O) : chlorure d'étain......... $7^{cc}.2$

10 centimètres cubes liqueur Fehling + 20 centimètres cubes d'eau distillée, maintenus à l'ébullition pendant 15 minutes, précipité : chlorure d'étain.................... $7^{cc}.0$

10 centimètres cubes liqueur Fehling + 20 centimètres cubes d'eau distillée, maintenus à l'ébullition pendant 30 minutes, précipité : chlorure d'étain.................... $6^{cc}.7$

Même expérience, la liqueur étant chauffée au bain-marie bouillant (2) :

10 centimètres cubes liqueur Fehling + 20 centimètres cubes d'eau distillée, maintenus à l'ébullition pendant 15 minutes, précipité : chlorure d'étain.................... $7^{cc}.0$

2°

10 centimètres cubes liqueur Fehling + 100 centimètres cubes d'eau distillée, maintenus à l'ébullition pendant 30 minutes, précipité : chlorure d'étain.................... $6^{cc}.0$

10 centimètres cubes liqueur Fehling + 200 centimètres cubes d'eau distillée, maintenus à l'ébullition pendant 15 minutes, précipité : chlorure d'étain.................... $5^{cc}.6$

Les essais précédents ont été faits avec une liqueur préparée depuis sept mois.

Après un certain temps de conservation, la liqueur subit une modification facile à constater, quoiqu'elle ne se soit pas manifestée par un dépôt cuivreux.

EXEMPLE :

Une autre liqueur de préparation récente, et dont le titre correspond à $11^{cc}.2$ de chlorure d'étain, a donné les résultats suivants :

10 centimètres cubes de liqueur + 100 centimètres cubes d'eau distillée, maintenus à l'ébullition pendant 30 minutes = chlorure d'étain.................................. $10^{cc}.6$.

(1) MM. Boivin et Loiseau, dans une récente communication (voir *Moniteur scientifique*, numéro de janvier 1875, p. 11), ont constaté que la liqueur de Fehling très-étendue d'eau distillée fournit à l'ébullition un dépôt d'oxyde de cuivre en même temps que la couleur bleue du liquide disparaît plus ou moins complétement.

(2) Néanmoins, nous avons constaté que la liqueur de Fehling ne se décompose pas au bain-marie à la température de 80-90 degrés. On peut donc l'employer, dans ces conditions, au dosage du sucre interverti.

En déduisant la quantité de cuivre passé à l'état de protoxyde, on trouve :

	Cuivre.
Pour le premier cas (liqueur ancienne)............	0^{gr}.022
Pour le deuxième cas (liqueur récente).............	0^{gr}.004

Et ce qui prouve bien que la précipitation de l'oxyde de cuivre ne peut servir à caractériser la décomposition partielle de la liqueur, c'est que, si dans les essais on ajoute de la soude, il ne se forme plus de précipité, quoiqu'il y ait encore réduction partielle.

Liqueur correspondant à 8^{cc}.6 de chlorure d'étain :

	Chlorure d'étain.
10^{cc} de liqueur + 100^{cc} d'eau + 2^{gr} de soude pure, ébullition 30 minutes, *pas de précipité*...	6^{cc}.4
10^{cc} — + 100^{cc} — + 5^{gr} — — 10 — *id.* ...	7^{cc}.5

Un excès de soude en présence du sucre hâte la transformation du cuivre en protoxyde,

10^{cc} liqueur de Fehling + 25^{cc} eau + 5^{gr} de sucre, ébullition 10 minutes, forte réduction. ...
10^{cc} — + 25^{cc} — + 5^{gr} — + 2^{gr} de soude, ébullition 10 minutes, réduction complète (1)........ } Feltz.

tandis que, d'un autre côté, la soude, à un certain degré de concentration, ne transforme pas le sucre en un corps réducteur, glucose ou autre, lorsque le sucre et la soude sont seuls mis en présence.

Les essais qui établissent ces faits ont été réalisés en prenant 10 centimètres cubes d'une solution de sucre au $^1/_{10}$, additionnés de 1 à 5 grammes de soude, et la recherche du glucose a été faite, soit par la liqueur de M. Possoz, où la soude est à l'état de carbonate, soit par le saccharimètre, en saturant à l'aide de l'acide acétique (2).

La soude concentrée modifie le sucre, mais sans formation de glucose. 10 grammes de sucre ont été dissous dans 50 centimètres cubes d'eau, auxquels on a ajouté 50 centimètres cubes d'une lessive de soude à 36° Baumé. Le liquide, maintenu à l'ébullition pendant quinze minutes, avait acquis une coloration brune; saturé par l'acide acétique, il ne renfermait que 8^{gr}.7 de sucre.

La même liqueur, additionnée d'un excès de bicarbonate de soude (pour carbonater la soude) et chauffée au bain-marie avec la liqueur de M. Possoz, n'a pas donné de réduction indiquant la présence du glucose; ce qu'on pouvait prévoir, attendu que la soude concentrée décompose ce corps après un certain temps d'ébullition.

En résumé, la liqueur de Fehling étendue se décompose : 1° graduellement avec le temps d'ébullition; 2° suivant la quantité d'eau ajoutée et les proportions de sucre et de potasse; 3° la soude en solution, chauffée en présence du sucre, modifie ce dernier, mais sans formation de glucose; 4° le sucre pur, ajouté à la liqueur de Fehling, portée à l'ébullition, donne naissance à un corps réducteur (glucose ou autre).

Les diverses formules de la liqueur de Fehling, qui renferment de la soude ou de la potasse libre, donnent toutes des résultats analogues à ceux que nous venons d'indiquer.

D'après MM. Boivin et Loiseau, « une eau distillée pure, à laquelle on ajoute 20 cen- « timètres cubes de liqueur de Fehling par litre, occasionne la décoloration de cette liqueur

---

(1) 10 centimètres cubes liqueur Violette + 25 centimètres cubes HO + 5 grammes sucre. Réduction complète après trois heures au bain-marie (température, 85 à 90 degrés).

(2) On sait, d'après Walkhoff, que la soude annule en partie les propriétés dextrogyres du sucre. Les résultats suivants permettent d'apprécier quelques limites de cette action.

Une solution titrant 9^{gr}.40 de sucre au saccharimètre, n'indique plus que
9^{gr}.14 par l'addition d'un poids de soude correspondant à 5 pour 100 de soude, par rapport au sucre.
et 8^{gr}.88 par l'addition d'un poids de soude correspondant à 10 pour 100.

Dans un autre essai, une solution titrant 12^{gr}.1 de sucre est descendue à
11^{gr}.06, en ajoutant 2 grammes de soude.

Le calcul montre que l'action de la potasse correspond environ à 0^{gr}.5 de sucre pour 1 gramme de soude pure.

« après quelques minutes d'ébullition ; mais, dans les mêmes circonstances, l'eau pure ne « produit aucune décoloration si on lui ajoute préalablement certains corps solubles. »... « La cause qui produit la décoloration de la liqueur de Fehling peut donc être paralysée par « une quantité très-faible de sel calcaire. Et plus loin : « De ce qui précède il résulte, en « outre, un moyen expéditif de voir si une eau distillée est pure, puisque 30 centimètres « cubes d'une eau pure rendent instable à l'ébullition 1 centimètre cube de la liqueur de « Fehling. »

Nous allons analyser les diverses conclusions auxquelles sont arrivés les auteurs de cette note, en y ajoutant nos recherches personnelles. Ainsi que l'ont reconnu MM. Boivin et Loiseau, la liqueur de Fehling, dans les conditions où ils se placent, est décomposée par l'ébullition avec l'eau distillée, et nous avons constaté que le cuivre précipité est à l'état de bioxyde. Si, comme ils l'indiquent, on substitue à l'eau distillée une eau chargée de sels calcaires, la liqueur reste bleue; mais elle doit en partie sa couleur à la présence d'un précipité en suspension (ce précipité ne change pas le titre de la liqueur, c'est-à-dire le rapport entre la quantité de cuivre réduit pour un poids donné de glucose). Si l'on augmente la proportion de sel calcaire et qu'après l'ébullition on filtre la solution, cette dernière passe incolore et ne renferme plus de cuivre. On peut supposer que cette action est due à la formation d'un tartrate double de chaux et de cuivre, ou que ce métal est précipité par la soude, en conservant sa couleur bleue en présence du tartrate de chaux. Enfin, lorsqu'on emploie le chlorure de sodium ou de potassium en proportion convenable, la liqueur de Fehling prend une teinte verte, qui résulte de la formation de chlorure de cuivre, fait que l'on constate d'ailleurs en portant à l'ébullition une solution de sulfate de cuivre additionnée des mêmes chlorures (1 centimètre cube de liqueur bleue + 50 centimètres cubes HO + 0gr.25 de NaCl) (1). La formation de chlorure de cuivre est aussi manifeste si l'on emploie le chlorhydrate d'ammoniaque avec la liqueur de Fehling; par une ébullition suffisante, l'ammoniaque est chassée, le liquide devient vert et est sans action sur le glucose.

L'addition de la soude s'oppose à la décoloration de la liqueur. Si réciproquement on sature en partie par les acides (sulfurique, azotique, etc.) la soude contenue dans la liqueur de Fehling étendue, elle ne se décompose plus à l'ébullition et acquiert une couleur jaune verdâtre.

Si l'on substitue aux chlorures des sels tels que le chlorate et l'azotate de potasse, le sulfate, le phosphate, l'acétate et le sulfovinate de soude, etc., employés à la dose de 1 gramme, qui, dans ces conditions, n'agissent pas sur le sulfate de cuivre, la décomposition de la liqueur a lieu comme avec l'*eau distillée pure*.

Quant à la remarque faite par MM. Boivin et Loiseau, que si l'on concentre convenablement la liqueur décomposée par l'eau distillée, la coloration reparaît, ce fait provient de la redissolution du bioxyde de cuivre dans le tartrate de potasse avec excès de soude, ainsi que cela a lieu dans la préparation de la liqueur de M. Lagrange.

Dosage du glucose en présence du sucre. — La liqueur de Fehling a été heureusement modifiée par M. Possoz, et préparée suivant ses indications; elle est exempte des inconvénients signalés ci-dessus.

Néanmoins elle ne permettait pas de doser le glucose en présence d'une grande quantité de sucre, attendu que ce dernier se colore sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré et de la chaleur, et s'oppose au dosage du cuivre par le procédé de M. Weil, qui consiste, comme on sait, à décolorer le bichlorure de cuivre par une solution titrée de protochlorure d'étain. Nous employons la méthode suivante, qui est due à l'un de nous :

EXEMPLE :

Soit un sucre de deuxième ou de troisième jet :

---

(1) Dans ces essais, il est nécessaire d'employer une certaine quantité de chlorure. En effet, si l'on prépare directement une liqueur de Fehling en remplaçant le sulfate par le chlorure de cuivre, dans les conditions où se sont placés MM. Boivin et Loiseau, la liqueur se décompose encore à l'ébullition ; mais, en ajoutant 0gr.1 de NaCl, il n'en est plus de même ; si, au contraire, à la liqueur de Violette (1 centimètre cube pour 50 centimètres cubes d'eau), on ajoute 0gr.1 de NaCl, au lieu de 0gr.25, elle se décompose.

Introduire, dans un matras jaugé de 250 centimètres cubes, 20 grammes de sucre et environ 100 centimètres cubes d'eau. Lorsque le sucre est dissous, ajouter quelques gouttes de sous-acétate de plomb et précipiter l'excès de plomb par du sulfate de soude en solution.

Achever de remplir le matras avec de l'eau distillée et agiter.

Filtrer ensuite la liqueur.

Introduire, dans une fiole à fond plat, 100 centimètres cubes du liquide filtré et un excès de la liqueur de M. Possoz (20 à 30 centimètres cubes). Faire chauffer au bain-marie, à 70-75 degrés, pendant environ une heure.

Recueillir sur un petit filtre le précipité d'oxydule de cuivre et laver; à l'aide d'une pissette contenant de l'acide chlorhydrique pur, étendu de son volume d'eau et bouillant, dissoudre l'oxydule et laver le filtre. Ajouter à la liqueur quelques cristaux de chlorate de potasse et faire bouillir pour transformer le protochlorure de cuivre en bichlorure. Maintenir l'ébullition jusqu'à ce que le chlore soit éliminé, ce dont on s'assure en disposant, à la partie supérieure du matras, un tube deux fois recourbé, qu'on fait plonger dans un vase contenant de l'eau distillée colorée en bleu par une goutte de sulfate d'indigo.

Ajouter à la liqueur quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, faire bouillir et titrer avec une solution de protochlorure d'étain, titrée de telle sorte que 20 centimètres cubes, par exemple, correspondent à glucose $0^{gr}.025$ = cuivre $0^{gr}.075$ (voir le titrage de la liqueur Possoz, note sur la saccharimétrie chimique).

Supposons, dans l'essai précédent, qu'on ait employé 3 centimètres cubes de protochlorure d'étain pour décolorer la solution de bichlorure de cuivre,

$$\frac{20^{cc}\ \mathrm{Sn\,Cl}}{0^{gr}.025\ \text{glucose}} = \frac{3^{cc}}{x} \qquad x = 0^{gr}.00375$$

On en conclut que 100 centimètres cubes de la liqueur sucrée renfermaient:

	Glucose	$0^{gr}.00375$
et	250 centimètres cubes (ou 20 grammes de sucre)	$0^{gr}.00957$

soit pour 100 grammes de sucre :

Glucose	$0^{gr}.0478$

Le procédé que nous venons d'indiquer s'applique aussi au dosage du glucose seul, dans une liqueur étendue.

Dans ce cas, en effet, la faible coloration due à la présence du bichlorure dn cuivre rend le titrage incertain.

Lorsqu'on emploie directement la méthode de M. Weil, il est utile d'ajouter l'acide chlorhydrique chaud pour éviter l'action de l'air et, par suite, la formation de petites quantités de bichlorure de cuivre pendant le temps nécessaire pour porter le liquide à l'ébullition (1).

Des encres d'aniline;

Par M. C. H. Viedt (de Brunswick).

Les encres d'aniline ont acquis la faveur du public par leur beauté, leur bon marché, la facilité de leur préparation et leur solidite; il est donc surprenant de ne trouver pour ainsi dire aucune indication à leur égard dans la littérature technique; cette notice a pour objet de remédier à cette lacune.

(1) Nous croyons devoir rappeler, en passant, le procédé aussi élégant que précis proposé par M. Weil pour doser le glucose.

On fait réagir à chaud un excès de liqueur de Fehling sur la solution qui contient le glucose. Lorsque l'opération est terminée, on ajoute, au liquide contenu dans un matras, un excès d'acide chlorhydrique qui transforme en bichlorure le tartrate de cuivre, en fournissant une liqueur colorée en jaune, tandis que l'oxydule précipité se dissout sans coloration.

On titre ensuite, à l'ébullition, le bichlorure de cuivre à l'aide d'une solution de protochlorure d'étain qui décolore la liqueur, et on en déduit la quantité de glucose correspondante.

Pour préparer les encres d'aniline rouge, bleue, violette, verte et jaune, il suffit de *dissoudre dans l'eau* les sels d'aniline correspondants. On a recommandé un procédé de préparation de l'encre rouge consistant à dissoudre la fuchsine soluble dans l'alcool, dans une quantité dix fois aussi considérable d'alcool à 90 degrés, puis à étendre avec une quantité d'eau suffisante; ce procédé est mauvais, car la fuchsine se précipite bientôt de cette dissolution, l'encre devient incolore et les caractères tracés avec elle offrent un aspect granuleux. Même résultat, lorsque l'on applique ce procédé à la préparation des autres encres d'aniline.

On prépare l'*encre rouge* en dissolvant une partie de *fuchsine diamant soluble dans l'eau* dans 150-200 parties d'eau bouillante. Cette encre est bonne à être employée, immédiatement après le refroidissement. Il n'est pas nécessaire d'ajouter de gomme arabique, sauf pour les personnes qui écrivent très-lentement, en appuyant fortement sur la plume; pour elles on ajoute trois parties de gomme arabique très-blanche ou de dextrine blanche dissoutes dans six parties d'eau. L'encre coule facilement, sans faire de tache; elle ne moisit naturellement pas; elle a une couleur de feu qui, du reste, n'a pas la beauté de celle du carmin, mais elle se conserve mieux, elle coûte moins cher et elle est plus facile à préparer; sa teinte se rapproche un peu du violet; cependant on trouve maintenant dans le commerce une fuchsine diamant de *Knosp*, qui possède une couleur rouge corail remarquable. La couleur de l'encre de Fernambouk est moins belle. 1 litre de cette encre d'aniline revient à 22 ou 24 pfennigs, mais, dans le commerce, on la vend 6 marks.

La qualité de la fuchsine est d'une grande importance; il y a beaucoup de fabriques qui livrent au commerce de la fuchsine et d'autres couleurs d'aniline, incomplètement solubles dans l'eau, soit qu'elles aient été mal préparées, soient qu'elles aient été falsifiées. Souvent aussi on ajoute à la fuchsine du sucre cristallisé, coloré par une solution de fuchsine. L'essai colorimétrique est la meilleure manière d'apprécier la valeur de la fuchsine. On prépare à cet effet une solution normale, en dissolvant 1 centigramme de bonne fuchsine non falsifiée dans 10 litres d'eau; on en remplit un tube de verre de 20 centimètres de longueur environ et de 1 centimètre de diamètre. Pour essayer une autre fuchsine, on en dissout également 1 centigramme, mais dans 5 litres d'eau seulement: on en verse 50 centimètres cubes dans une burette de 1 centimètre de diamètre, puis on ajoute de l'eau jusqu'à ce que l'on reproduise la couleur du liquide normal. Il est facile, d'après cet essai, de calculer la valeur relative de la fuchsine qui y a été soumise. Si, par exemple, on a ajouté dans la burette 25 centimètres cubes de la solution à examiner, c'est que la fuchsine n'a qu'une valeur de 75 centièmes. On peut, par un procédé analogue, apprécier la valeur des autres couleurs d'aniline.

L'*encre bleue* n'offre pas non plus complétement la teinte d'une bonne encre bleue de Berlin bien préparée, car elle a toujours une sorte de reflet grisâtre. Mais lorsqu'on sait quelle peine coûte la préparation d'une bonne encre bleue de Berlin et combien cette encre est sensible, on préfère l'encre d'aniline; les encres d'indigo et de carmin d'indigo ne valent pas l'encre d'aniline. Pour les préparer, on dissout une partie de *bleu de nuit* (*bleu de Paris*) *soluble dans l'eau* dans 200-250 parties d'eau bouillante. Il ne faut pas que les caractères tracés avec cette encre prennent un aspect cuivré en se desséchant; sinon il faut encore y ajouter de l'eau. Du reste, cette encre se comporte comme l'encre de fuchsine.

L'encre violette d'aniline est la plus répandue de toutes les encres d'aniline.

On prépare cette encre en dissolvant 1 partie d'*aniline violet bleu* dans 300 parties d'*eau* environ. Elle présente une couleur de feu remarquable; elle n'abandonne jamais sa matière colorante; elle est fluide et légère; elle sèche rapidement. Elle est cependant très-sensiblement influencée par l'encre à copier ordinaire préparée avec de l'extrait de bois de campêche, de l'alun, du sulfate de cuivre, de l'acide sulfurique et de la glycérine. Lorsque l'on plonge une plume qui a déjà été humectée d'encre à copier, dans l'encre violette d'aniline, l'écriture devient immédiatement pâle et granuleuse.

L'*encre verte* d'aniline est la plus brillante, mais aussi la plus chère de toutes. On la prépare en dissolvant 1 partie de *vert d'iode* (soluble dans l'eau seulement) dans 100 à 110 parties d'eau bouillante. L'écriture est d'un vert bleu brillant; faut-il que le vert tire plus sur le jaune, on

ajoute un peu d'acide picrique. Cette encre est beaucoup plus belle que les autres encres vertes.

L'*encre jaune* d'aniline n'est pas recommandable; une dissolution de 1 partie d'acide picrique dans 120-140 parties d'eau est préférable et revient à meilleur compte; du reste on ne se sert presque jamais d'encre jaune.

Les *encres d'aniline* ne sont pas bonnes comme encres à copier, les traits d'écriture ne sont pas assez épais pour donner des copies fortement colorées. Les solutions concentrées qui n'offriraient pas cet inconvénient se dessèchent facilement et donnent une écriture d'un éclat métallique.

La méthode de Jacobsen pour la préparation d'une encre noire d'aniline résistant aux lavages est excellente sous tous les rapports.

Pour reconnaître si une encre a été préparée avec une couleur d'aniline ou avec du carmin, du bleu de Prusse, du bois de Campêche, de l'indigo, etc., il suffit de l'évaporer. Le résidu des encres d'aniline présente un reflet jaune vert ou cuivreux; le résidu des autres encres n'offre pas ce caractère.

La préparation des encres d'aniline est si facile et si peu coûteuse que tout le monde peut la faire. *(Dingler's polytechnisches Journal.)*

Manière de reconnaître les matières colorantes du goudron de houille.

Par H. Goldschmit.

Les couleurs préparées avec le goudron de houille reçoivent dans le commerce une foule de noms si différents qu'il est souvent difficile à l'acheteur de deviner la nature des produits qu'on lui présente. Ce problème n'est cependant pas difficile à résoudre. Les *couleurs d'aniline rouges*, que l'on rencontre le plus fréquemment dans le commerce, sont la fuchsine, la safranine et la coralline rouge. Il est très-aisé de distinguer ces trois corps aux réactions qu'ils présentent avec un acide. La solution aqueuse de fuchsine se colore en jaune, celle de safranine en violet-bleu et la solution de coralline donne naissance à un précipité jaune.

On trouve dans le commerce trois espèces de *couleurs violettes* : le violet au phényle, le violet à l'iode et le violet au méthyle. Les violets des deux premières espèces ne sont solubles que dans l'alcool ou dans l'eau ; le violet au méthyle, au contraire, est toujours soluble dans l'eau. Pour reconnaître une matière colorante violette, on en dissout une partie dans l'alcool, et l'on ajoute de l'ammoniaque. La solution devient-elle rouge, c'est que la matière colorante était du violet au phényle; lorsque la solution se décolore complétement, elle renfermait du violet à l'iode et au méthyle. Pour décider entre ces deux corps, on dissout un peu de la matière dans l'eau, ou l'on ajoute de l'ammoniaque. Le violet à l'iode se décolore et donne une solution claire; le violet au méthyle, au contraire, devient incolore et se trouble.

On ne trouve actuellement dans le commerce que deux *couleurs bleues* préparées avec le goudron de houille : le bleu d'aniline et le bleu à l'alcali. Ce dernier est toujours soluble dans l'eau, tandis que le bleu d'aniline présente deux modifications : l'une soluble dans l'eau, l'autre soluble seulement dans l'alcool. Il est toujours très-facile de distinguer les deux matières colorantes; le bleu d'aniline donne toujours une solution bleue, tandis que la solution du bleu à l'alcali est incolore, et ne bleuit que par addition d'un acide.

Parmi les matières colorantes *vertes*, celles que l'on trouve le plus fréquemment dans le commerce sont le vert à l'aldéhyde, le vert à l'iode avec de l'acide picrique. Pour essayer une couleur verte, on procède comme il suit : on essaie si elle se dissout facilement dans l'eau; dans ce cas, c'est du vert à l'iode; sinon, on la dissout dans l'alcool, et l'on ajoute une solution de cyanure de potassium; la dissolution de vert à l'iode se décolore sous l'influence de ce réactif; si elle brunit, c'est que l'on se trouvait en présence de picrate de vert à l'iode.

Les matières colorantes *jaunes* les plus usitées sont l'acide picrique, ses sels et le jaune de naphtaline; tous ces corps sont solubles dans l'eau. Pour procéder à l'essai d'une matière colorante jaune, on en dissout d'abord une partie dans l'eau, on mélange avec une solution de cyanure de potassium, puis on chauffe; le liquide devient-il rouge-brun, cette coloration est due à la présence de l'acide picrique ou d'un de ses sels; si, au contraire, il ne fait que se foncer un peu, cette réaction caractérise le jaune de naphtaline. Dans le premier cas, il reste encore à rechercher si l'on se trouve en face de l'acide picrique pur ou d'un de ses sels. A cet effet, on arrose une partie de la matière avec de la benzine, et l'on chauffe. Si le corps s'y dissout, c'est de l'acide picrique, sinon, c'est un picrate.

Parmi les matières colorantes *jaune orangé*, préparées avec le goudron de houille, celles que l'on rencontre le plus ordinairement sont : la coralline jaune, les sels de chrysaniline et de chrysotoluidine et l'orangé Victoria, ainsi qu'un mélange de jaune, de naphtaline et de fuchsine, que l'on trouve aussi sous le nom d'*orangé à l'aniline*. L'essai d'une matière colorante jauneorangé se fait comme il suit : on en arrose une partie avec de l'ammoniaque; si elle se dissout avec une couleur rouge, elle est ou de la coralline ou une combinaison de chrysaniline. Pour distinguer ces deux produits, on dissout un peu de la substance en question dans l'alcool, et l'on ajoute à la dissolution du zinc et de l'acide sulfurique étendu. Si le liquide se décolore, c'est que la substance essayée était de la coralline, s'il conserve sa couleur, c'était une combinaison de chrysaniline. Si l'ammoniaque ne produit pas de coloration rouge, il faut dissoudre la couleur dans l'eau et mélanger avec un acide; s'il ne se produit pas de changement, c'est que le corps essayé était une combinaison de chrysotoluidine; s'il se forme un précipité, c'était de l'orangé Victoria ou le mélange de l'un et de l'autre. Pour distinguer ces matières, on prend une petite partie de la solution aqueuse et on la mélange avec la solution de cyanure de potassium. Si le liquide brunit, après avoir été chauffé, on se trouve en présence d'orangé Tictoria; si la couleur n'est que peu modifiée, on a sous les yeux un mélange de jaune de naphtaline et de fuchsine.

Les couleurs *brunes* de goudron de houille les plus importantes sont le brun d'aniline, le marron, le grenat et deux espèces de brun de phényle; celui que l'on prépare avec l'acide carbolique, et celui que l'on prépare avec la phénylendiamine. On recherchera si la substance est soluble dans l'eau; si non, on ajoutera de l'acide chlorhydrique; si la solution se colore en jaune, la couleur est du marron; si l'acide ne produit aucun changement, on ajoute un peu d'ammoniaque à la solution; si l'ammoniaque produit un précipité, c'est que la substance est du brun d'aniline ou du brun de phényle préparé avec la phénylendiamine; si l'ammoniaque ne produit aucun effet, c'est que la matière essayée est du grenat (isopurpurate de potasse). Le brun de phényle et le brun d'aniline se distinguent en ce que le dernier précipite par le cyanure de potassium, tandis que le brun de phényle n'est pas modifié par ce réactif. (*Musterzeitung*, 1874, p. 68.)

Fabrication industrielle de l'iodure de potassium avec les eaux de lessivage du Kelp ou soude brute.

Le procédé consiste à transformer en iodates les iodures alcalins contenus dans les lessives du Kelp à précipiter l'acide iodique par un sel soluble de baryte, à chauffer le précipité avec une solution de sulfate de potasse, au moyen de quoi on obtient une solution d'iodate de potasse; puis à évaporer à siccité cette dernière, à fondre le résidu, et faire cristalliser la solution de l'iodure de potassium fondu qu'on obtient ainsi.

La transformation des iodures alcalins des eaux-mères en iodates peut s'opérer par l'une des méthodes indiquées plus bas; mais il faut bien faire attention de précipiter en totalité, ou du moins en grande partie par une solution de chlorure de baryum, l'acide sulfurique contenu dans ces eaux, parce qu'il devient plus facile ensuite de traiter le produit obtenu d'iodate de baryte.

Après avoir recueilli ce précipité, l'eau-mère est évaporée à siccité pour détruire toutes les matières organiques qui y sont contenues, et le résidu est fondu. Cette fonte est dissoute

dans l'eau, et la liqueur qu'on obtient, après en avoir séparé les matières insolubles, en tant du moins qu'on se propose de la traiter par l'un des moyens suivants, le dernier, n° 4, excepté, est rendue alcaline par une addition d'un alcali caustique ou carbonaté, en ajoutant assez de cet alcali pour qu'il y ait pour chaque atome d'iodure 5 atomes d'alcali caustique, ou 10 atomes de carbonate alcalin. Ainsi préparée, la liqueur peut être traitée par l'une des méthodes suivantes pour transformer l'iodure qu'elle renferme en iodate :

1° On fait passer un courant de chlore à travers la liqueur jusqu'à ce que tout l'iodure soit transformé en iodate, mais pas plus longtemps;

2° On ajoute à la liqueur une solution de permanganate de potasse ou de soude jusqu'à ce qu'il en résulte une coloration rose faible, mais permanente; on sépare la partie liquide du précipité de manganèse, puis celui-ci est, avec la soude seule ou avec la soude et le salpêtre, révivifié dans un four en permanganate pour servir à une opération suivante;

3° On fait passer à travers la liqueur étendue un courant électrique. Ce procédé, dans les cas où l'on peut produire de l'électricité au moyen de machines électro-magnétiques mues par une force hydraulique, convient très-bien et est économique;

4° Dans ce procédé à l'eau-mère, purifiée comme on l'a dit ci-dessus, on ajoute 1 atome de chromate alcalin pour chaque atome présent d'iodure alcalin; on évapore à siccité, puis on chauffe avec précaution, et sans porter la température au rouge, jusqu'à ce que l'iodure soit transformé en iodate.

Après qu'on a séparé l'acide iodique de la lessive mère, on peut tranformer le bromure, qui reste en solution par la première ou la quatrième méthode, en bromate, et celui-ci en bromure de potassium par la méthode indiquée pour la préparation de l'iodure de potassium. Le second et le troisième procédé ne paraissent pas propres à la formation de ce sel de brome.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 25 janvier. — Note relative aux pertes du Haut-Doubs et au moyen de les réduire; par M. H. Resal. — Au moment où M. Menier, dans un mémoire important qu'il vient de communiquer, dans la séance du 1er février, propose d'utiliser les forces perdues sur tous les points de la France, à la pulvérisation des engrais, la note de M. Resal vient à propos. Le Doubs, après avoir reçu plusieurs affluents, notamment celui de la Grand'-Combe, va former les magnifiques bassins constituant ce qu'on appelle le *lac de Chaillexon ;* il en sort en donnant lieu à la cascade du Saut-du-Doubs (27 mètres de hauteur). La portion de la rivière, située en amont du Saut-du-Doubs est ce que l'on appelle le *Haut-Doubs*. De ce point au lac de Chaillexon, il descend d'une hauteur de 100 mètres environ, ce qui, avec un débit moyen de 4 mètres, d'après l'estimation des ingénieurs des ponts et chaussées, donnerait une force brute supérieure à 5,000 chevaux, force dont on n'utilise qu'une très-faible partie.

Cette cause est due à nombre de crevasses qui existent en divers endroits à l'embouchure du Drujon et Maisons-du-Bois. Le Drujon, sur 2 kilomètres en remontant à partir de son embouchure, présente une cinquantaine de crevasses.

Les fissures dont il s'agit paraissent s'agrandir tous les jours, et on comprend quelles pertes, par suite des chômages, crée cette situation aux usines établies sur le Haut-Doubs, et le peu de tendance des industriels à en construire de nouvelles, malgré la situation avantageuse du pays.

Pour mettre fin à cette absorption de crevasses, M. Resal propose de les entourer de maçonneries protégées par des blocages, constituant de véritables margelles arasées un peu au-dessus du niveau des eaux moyennes. On a tenté quelques essais de ce genre et l'on a obtenu de très-bons résultats. Une dépense de 6 à 8,000 fr. serait suffisante pour compléter ce travail, c'est-à-dire pour supprimer les dix-neuf vingtièmes des pertes du Haut-Doubs,

dépense bien inférieure au total des sommes perdues annuellement par les industriels, lorsque la rivière devient insuffisante pour alimenter les récepteurs hydrauliques.

Espérons que l'administration départementale et, au besoin, les industriels eux-mêmes s'imposeront ce faible sacrifice.

— Sur l'effet produit par l'application des armatures à des aimants tout formés. Note de M. J. Jamin.

— Remarques sur les substances minérales contenues dans le jus des betteraves et sur la potasse qu'on en extrait ; par M. Eug. Peligot. — Le jus trouble, qu'on obtient en soumettant à la presse la pulpe d'une betterave qu'on vient de râper, contient une très-petite quantité de sels que l'on trouve dans la cendre de la betterave entière incinérée. Ce jus se colore rapidement au contact de l'air, et il ne peut être filtré qu'autant qu'on l'a fait bouillir rapidement pendant quelques instants. La chaleur a pour effet, non-seulement de coaguler les matières albuminoïdes et d'arrêter les fermentations qui se développent rapidement, mais aussi de rendre insolubles le phosphate et le carbonate de chaux dissous à la faveur de l'acide carbonique que tous les sucs végétaux contiennent en abondance. Aussi le jus de la betterave, après qu'on l'a fait bouillir, est exempt de sels calcaires. La potasse à l'état de carbonate, qu'on retire des résidus de la fabrication du sucre indigène, renferme une certaine quantité de phosphate qu'on retrouve dans la potasse raffinée et qui, récemment, m'a permis de remonter à la cause d'accidents qui se produisaient dans une industrie bien éloignée des industries agricoles : cette industrie est la fabrication du cristal.

On sait que les matières premières employées pour cette sorte de verre sont le sable, le minium et la potasse. Ces matières doivent être aussi pures que possible. Ayant été consulté par des fabricants de cristaux qui, au lieu du verre transparent et incolore qu'ils ont coutume de produire, obtenaient un verre laiteux et opalin, et après avoir inutilement cherché la cause de cette altération du cristal dans la qualité du minium et du sable, j'ai examiné la potasse dont ils se servaient et qui provenait d'une des meilleures raffineries du Nord : j'y ai trouvé une notable quantité de phosphate alcalin. Dans trois échantillons de potasse indigène raffinée, de provenance différente, j'ai constaté qu'en dehors des quelques centièmes de chlorure, de sulfate alcalin et de sels de soude que cette matière renferme habituellement, on y rencontre des quantités notables de phosphate de potasse, soit 3.7 ; 2.0 et 2.6 pour 100.

Ce sel, dont la présence n'avait pas été encore signalée dans les potasses indigènes, exerce probablement sur le verre un effet analogue à celui du phosphate de chaux qu'on emploie depuis longtemps pour fabriquer le verre opale à reflets rougeâtres. Il suffira sans doute de signaler le trouble qu'il apporte dans la fabrication du cristal pour que les raffineurs de potasse, auxquels la clientèle des représentants de cette industrie n'est pas indifférente, apportent dans leur travail les changements nécessaires pour éliminer complétement une substance que les potasses exotiques, qui proviennent du lessivage des cendres de bois, ne contiennent pas en quantité appréciable.

— De la théorie carpellaire d'après des *viola,* principalement d'après le *viola tricolor hortensis ;* par A. Trécul.

— Phosphorescence des invertébrés marins ; par M. Quatrefages. — En présentant un travail de M. Panceri, intitulé *Intorno alla luce che emana dai nervi delle elitre delle Polynoe,* M. Quatrefages présente les observations suivantes : Le savant napolitain montre dans son mémoire certaines cellules nerveuses terminales comme étant le siége de l'émission de la lumière. En acceptant comme exacte la détermination histologique proposée par l'auteur, les faits qu'il a découverts soulèvent une question assez intéressante. Dans mes études sur la phosphorescence observée chez certaines annélides dépourvues d'élytres, chez les ophiures, chez les noctiluques, j'ai montré que la production de lumière se montrait dans les muscles et coïncidait toujours avec la construction de ces derniers. Or, les élytres des polynoés ne renferment aucune trace d'éléments musculaires, et, par conséquent, il résulte des observations de M. Panceri que les nerfs isolés de tout élément de cette nature sont capables de produire de la lumière.

Dès lors, on peut se demander si les manifestations lumineuses, même au milieu de masses musculaires, ne sont pas dues aux nerfs qui se distribuent à celles-ci. M. Panceri répondra

sans doute à cette question, qu'il est permis d'aborder à une époque où l'histologie possède des réactifs que l'on ne connaissait pas lorsque j'étudiais ces phénomènes.

— M. Daubrée communique le passage d'une lettre qu'il a reçue d· S. M. Don Pedro, empereur du Brésil, au sujet d'un tremblement de terre observé le 30 octobre, vers 9 h. 30 m. du matin, dans une partie fort limitée de la province de Saint-Paul.

Le trop savant monarque, qui aspire peut-être à se faire nommer correspondant, attribue la trépidation du sol, qui a duré deux ou trois minutes, et le bruit sourd que l'on a entendu en même temps, à quelque grand éboulement souterrain. — M. Daubrée est naturellement de l'avis du souverain et rappelle que M. Boussingault a expliqué de la même manière les tremblements de terre dont il a été témoin dans les Andes de Colombie et de l'Equateur.

P. S. — S. M. Don Pedro vient d'être nommé membre correspondant sans l'avoir demandé.

— Recherches sur les matières albuminoïdes ; par M. P. Schutzenberger.

— Action de l'oxygène électrolytique sur l'alcool méthylique ; par M. A Renard.

— De la flamme du soufre et des diverses lumières utilisables en photographie ; par MM. Alf. Riche et Ch. Bardy. — MM. Delachaud et Mermet ont publié (Voir *Moniteur scientifique*, décembre 1874, p. 1085) une note très-intéressante, dans laquelle ils donnent la description d'une lampe à sulfure de carbone et à bioxyde d'azote, qui produit d'une manière continue une lumière très-photogénique ; malheureusement, ainsi que l'a fait remarquer M. Peligot, cette lampe n'est pas sans danger et elle offre, d'ailleurs, des difficultés dans la disposition de l'appareil et la préparation du gaz bioxyde d'azote auxquelles ne sont pas familiarisés les photographes.

Partant de cette idée toute naturelle que la flamme au sulfure de carbone et au bioxyde d'azote ne doit pas sa puissance photogénique au charbon qui brûle avec une flamme blanc jaunâtre, mais au soufre, dont la lumière de combustion est d'un *bleu très pur*, MM. Riche et Bardy, après avoir varié à l'infini leurs expériences, ont trouvé que la lumière obtenue par l'action d'un jet d'oxygène sur un têt contenant du soufre était celle qui paraissait douée de la plus grande activité photogénique ; aussi n'hésitent-ils pas à en recommander l'essai dans la pratique. Elle n'offre aucun danger d'explosion, est peu dispendieuse et ne présente aucune difficulté dans la préparation, puisqu'il suffit d'un têt en terre où l'on allume du soufre, et d'un sac rempli d'oxygène.

On augmentera à volonté la surface de combustion en remplaçant le petit têt par un vase allongé dans lequel on lancera l'oxygène par plusieurs becs. Le seul inconvénient est l'odeur suffocante du gaz sulfureux, mais on pourra y parer en se plaçant sous la hotte d'une cheminée tirant bien, ou mieux en opérant la combustion dans une cage vitrée mise en communication avec une cheminée.

— M. Héraud envoie son rapport sur l'observation du passage de Vénus. Sa lettre est datée de Saïgon, 18 décembre 1874.

— Lettre de M. Lockyer, concernant les préparatifs de l'expédition envoyée par la Société royale de Londres, pour l'observation de la prochaine éclipse totale de soleil. — Après avoir invité M. Janssen à se joindre aux astronomes anglais, M. Lockyer ajoute : « Toutes les observations consisteront en photographies du spectre de la chromosphère et de l'atmosphère coronale, principalement en vue de déterminer la constitution chimique de cette dernière. La méthode qui m'a permis de prendre plusieurs spectres sur la même plaque donnera le moyen de photographier le spectre solaire après la totalité, comme échelle, et nous obtenons déjà, dans mon laboratoire, des photographies du spectre solaire, confrontées avec les spectres du chlore, de l'azote, du carbone, etc.; elles seront emportées par la mission, pour aider aux déterminations. Il y a des raisons de penser que la lumière de l'atmosphère coronale est riche en rayons ultra-violets ; en conséquence, nous nous servons de lentilles et de prismes de quartz ; nous espérons, par cette précaution, obtenir de bonnes épreuves permanentes.

Mes idées se fortifient et mènent à beaucoup d'intéressantes recherches, qui se rapportent au développement chimique du système solaire et indiquent que les planètes tendent à devenir plus métalliques à mesure qu'elles sont plus rapprochées du soleil.

— Sur l'élimination. Calcul des fonctions de Sturm par les déterminants. Note de M. H. Lemonnier.

— Sur la partition des nombres. Note de M. J.-W.-L. Glaisher.

— Sur un point de la théorie des surfaces. Note de M. Halphen.

— Sur une formule de transformation des fonctions elliptiques. Note de M. J. Brioschi.

— Dosage de l'ammoniaque atmosphérique ; par M. Th. Schloesing. — La méthode qu'on a toujours employée pour doser l'ammoniaque atmosphérique consiste à faire passer un volume mesuré d'air à travers des appareils d'absorption chargés de fixer l'alcali. L'auteur, n'en connaissant pas de meilleure et de plus simple, a employé le même moyen, mais il a seulement modifié l'appareil, afin de pouvoir opérer sur de grandes quantités d'air dans un temps court. Son appareil permet de doser, en quelques heures, l'ammoniaque contenue dans 3,000 litres d'air.

— Sur la présence du cuivre dans l'organisme ; par MM. Bergeron et L'Hôte. — Depuis les travaux d'Orfila, on sait que les poisons minéraux ont la propriété de se localiser dans les grands appareils de sécrétion, le foie et les reins. Nous avons constaté récemment, dans un double empoisonnement aigu par les sels de cuivre, que la totalité du cuivre absorbé se retrouvait dans ces organes sécréteurs, et nous nous sommes demandé si le corps humain renferme ce métal localisé dans ces mêmes organes (cuivre normal). Les documents publiés dans les ouvrages de toxicologie sur cette question étant fort contradictoires, nous avons exécuté une série d'expériences dont nous allons présenter les résultats.

Après avoir détaillé les précautions prises pour éviter toute erreur, les auteurs décrivent la marche adoptée pour la constatation du cuivre :

« Les organes (foie et reins) étaient préalablement chauffés dans une grande capsule de porcelaine, jusqu'à dessiccation et carbonisation ; l'incinération du charbon se faisait au moufle à une basse température. Les cendres traitées par l'acide azotique, évaporées à sec et reprises par l'eau, ont donné une dissolution qui a été neutralisée par un excès d'ammoniaque. La liqueur, séparée du précipité par filtration, puis concentrée et légèrement acidifiée par l'acide azotique, était saturée par un courant de gaz acide sulfhydrique. Dans quatorze analyses d'organes provenant de quatorze cadavres différents, on a obtenu, sur 800 à 1,000 grammes de masse organique, un faible précipité brunâtre, dont le poids ne pouvait être déterminé à la balance, et qui présentait les caractères chimiques de sulfure de cuivre. Ce précipité, traité par l'acide azotique, a fourni une dissolution donnant les réactions des sels de cuivre avec une aiguille d'acier, l'ammoniaque et le prussiate de potasse.

Pour apprécier la proportion de cuivre contenue dans ce précipité, nous avons employé une méthode colorimétrique basée sur la teinte bleue que donne l'ammoniaque avec les sels de cuivre. En partant d'une liqueur titrée de cuivre au $^1/_{000}$, préparée avec du cuivre galvanique, on peut construire une gamme de colorations très-nettes, accusant depuis 2 milligrammes jusqu'à $^1/_2$ milligramme.

En opérant sur des volumes identiques de liquide dans des tubes de même verre et de même diamètre, on arrive à doser assez exactement de très-petites quantités de cuivre. Si la quantité de cuivre est inférieure à $^1/_2$ milligramme, la méthode colorimétrique n'indique plus rien ; mais, avec le prussiate jaune de potasse, on obtient encore la coloration rouge caractéristique.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Chez deux individus âgés de dix-sept ans, cuivre non dosé, mais constaté avec le prussiate jaune de potasse ;

Chez onze individus âgés de vingt-six à cinquante-huit ans, cuivre dosé, quantité maxima 1 milligramme et quantité minina $0^m9.7$;

Chez un individu de soixante-dix-huit ans, cuivre dosé $1^m9.5$.

Pour compléter ces études, nous avons recherché le cuivre dans les foies provenant de six fœtus, et, dans tous, nous avons constaté la présence de ce métal.

Le cuivre *préexistant* dans l'organisme est apporté, sans aucun doute, par l'alimentation. L'emploi de la vaisselle de cuivre, les aliments, le contact journalier d'objets de cuivre et de monnaies de billon, etc., introduisent dans nos organes des traces de cuivre dont la plus

grande partie est éliminée. Mais il reste fixé à un état de combinaison non encore défini une petite quantité de cuivre dans le foie et dans le rein, et cela quels que soient l'âge, le sexe, les conditions d'existence. Dans nos expériences, nous avons constaté deux points importants : présence constante du cuivre qu'on ne retrouve que dans le foie et le rein en quantité appréciable, et, en second lieu, détermination de cette quantité de cuivre qui, pour la masse totale du foie et des reins, ne s'élève pas au-dessus de 2 $^1/_2$ milligrammes à 3 milligrammes, et, dans le plus grand nombre de cas, n'atteint pas 2 milligrammes.

— Des phénomènes généraux de l'embryogénie des némertiens. Note de M. J. Barrois ; présentée par M. de Quatrefages.

— Recherches sur les organes tactiles de l'homme. Note de M. Jobert, présentée par M. Ch. Robin.

— Sur l'invasion des sauterelles en Algérie (avril-août 1874), par M. H. Brocard. — Dans sa notice, l'auteur fait l'histoire de toutes les invasions de sauterelles et de criquets qui viennent dévaster de temps à autre l'Algérie. Cette histoire *lamentable*, comme dirait l'abbé Moigno, est fort triste à lire, mais, comme l'article de l'auteur ne donne aucun moyen pour éviter cette invasion, nous ne voyons pas trop la nécessité d'avoir pris quatre pages au compte-rendu pour cette narration.

— M. E. Ducretet adresse une note relative à la résistance électro-chimique offerte par l'aluminium employé comme électrode positive dans un voltamètre.

Séance du 1er février. — M. Becquerel présente à l'Académie l'ouvrage qu'il vient de publier et qui a pour titre : *Des forces physico-chimiques et de leur intervention dans la production des phénomènes naturels.*

— Présentation d'une nouvelle livraison de l'Atlas écliptique de l'Observatoire de Paris ; par M. Leverrier.

— Dans la dernière séance, M. Le Verrier a exprimé l'avis qu'il serait utile d'examiner avec soin la valeur des observations individuelles qui seront communiquées touchant le passage de Vénus, et d'éliminer *a priori*, autant que possible, les observations défectueuses. Sans sortir du sujet, la discussion des observations des passages de Vénus eux-mêmes, en 1761 et 1769, montre combien la méthode des moindres carrés, appliquée à l'ensemble des observations sans qu'on ait fait entre elles un choix sévère, peut faire d'illusion.

Dans son travail sur la détermination de la parallaxe du soleil, le directeur de l'Observatoire de Berlin, Encke, applique à la discussion des observations du passage de 1761 la méthode des moindres carrés et trouve, pour la parallaxe équatoriale et horizontale du soleil,

$$8''.5309,$$

avec une erreur à craindre de 0″.06 environ.

Par la discussion des observations du passage de 1769, traitées en la même façon, Encke trouve la parallaxe

$$8''.6030,$$

avec une erreur à craindre de 0″.0460.

Enfin, par la combinaison de l'ensemble de toutes les observations des deux passages, Encke conclut la valeur définitive de la parallaxe

$$8''.5776,$$

avec une erreur à craindre de 0″.037.

Or, quelque illusion que puisse faire le nombre exagéré des décimales, et surtout l'exactitude conclue, on sait, dès à présent, que l'erreur réelle du résultat est dix fois plus forte que la méthode ne l'indiquait, et c'est cette erreur qui a été la source de tant de difficultés.

— Lunette anallatique, appliquée à une boussole nivelante et à un tachéomètre ; par M. C.-M. Goulier.

— Par suite de la mort de M. Elie de Beaumont, la chaire qu'occupait ce savant au Collége de France où, depuis longtemps, il se faisait remplacer par M. Ch. Sainte-Claire Deville, est naturellement vacante et l'Académie est appelée à présenter deux candidats au Ministre pour remplir cette fonction.

M. Ch. Sainte-Claire Deville est présenté en première ligne, à l'unanimité, et M. Fouqué obtient, pour être présenté en second, 41 suffrages, et M. C. Dareste, 1 seul suffrage.

— Sur la théorie générale des percussions et sur la manière de l'appliquer au calcul des effets du tir sur les différentes parties de l'affût ; par M. H. Putz.

— Note sur le magnétisme ; par J.-M. Gaugain.

— Anomalie magnétique du sesquioxyde de fer, préparé à l'aide de fer météorique ; par M. L. Smith.

— Reproduction artificielle de la monazite et de la xénotime ; par M. F. Radominski.

Parmi les différentes recherches que je poursuis actuellement sur les métaux de la cérite et de la gadolinite, j'ai cherché à reproduire artificiellement deux minéraux très-rares, la *monazite* et la *xénotime.*

Je crois inutile de décrire ici ces produits naturels : je me bornerai à dire que la monazite ou cérium phosphaté est, à proprement parler, un phosphate tribasique de cérium, lanthane et didyme.

Quant à la xénotime, c'est un phosphate très-complexe, renfermant presque toujours, outre l'yttria et l'erbine, les bases de la monazite. D'ailleurs, tous ces oxydes se trouvent en proportion très-variable.

Pour cette raison, j'ai pensé que, dans la production de la xénotime, il serait préférable d'employer une yttria aussi pure que possible. Le métal dont je me suis servi avait pour équivalent un nombre voisin de 32, l'équivalent réel étant, d'après les dernières déterminations de M. Clève, 29.85.

La reproduction de ces deux minéraux est basée sur une propriété remarquable que possèdent les phosphates de se dissoudre dans les chlorures correspondants fondus et de cristalliser par refroidissement. La découverte de cette propriété est due à MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron.

REPRODUCTION DE LA MONAZITE.

Monazite mixte à base de cérium, lanthane et didyme. — On obtient facilement ce composé en mélangeant dans un creuset de platine :

Phosphate de cérium (Ce, La, Di	20 grammes.
Chlorure de eérium (Ce, La, Di) fondu	150 —

Le creuset muni de son couvercle est garanti de l'action du combustible par un creuset de terre de bonne qualité. On chauffe progressivement jusqu'au rouge vif, et l'on maintient à cette température pendant quatre heures environ. Après refroidissement, on traite la matière par l'eau bouillante pour enlever le chlorure, puis par l'acide nitrique très-faible pour dissoudre un peu d'oxychlorure formé pendant l'opération ; on termine les lavages à l'eau pure et l'on sèche les cristaux à une douce chaleur.

Le produit obtenu est formé de longues aiguilles prismatiques, très-friables, d'un jaune de miel ; elles possèdent un grand éclat. Les cristaux atteignent souvent une longueur de 2 centimètres.

REPRODUCTION DE LA XÉNOTIME.

On prépare ce composé en fondant dans un creuset de platine :

Phosphate d'yttria	2 grammes.
Chlorure d'ytria fondu.	20 —

et reprenant par l'eau. La xénotime artificielle se présente en petites aiguilles très-fines douées d'un grand éclat.

— Sur la pulvérisation des engrais et sur les meilleurs moyens d'accroître la fertilité des terres ; par M. Ménier. — Commençons d'abord par reconnaître que M. Dumas a accueilli ce mémoire avec une grande faveur et qu'il l'a signalé, nous dit le *Journal officiel*, comme traitant « une question d'un haut intérêt et qui mérite à tous égards l'attention. » M. Dumas aurait fait plus, il aurait offert à l'auteur, outre le résumé qu'il a inséré *in extenso* dans les *Comptes-rendus* (trois pages), un caveau, pour le mémoire entier (128 pages seulement pour la première partie), dans cette vieille nécropole démodée qu'on appelle les *Annales de chimie et de physique.* — Le mémoire de M. Ménier a certainement une valeur pratique et une utilité incontestables, mais il serait mal à sa place dans ce recueil où « l'inévitable » M. Dumas préside encore.

Voici, en un mot, l'objet du mémoire de M. Ménier. Aujourd'hui que, rendant justice aux travaux de Liebig et de Georges Ville, on emploie avec passion les engrais chimiques, l'auteur voudrait que, partout où il y a des forces naturelles perdues, on les employât à la pulvérisation impalpable des phosphates naturels, des minéraux potassiques, du plâtre, de la chaux et autres engrais. — M. Ménier n'a pas eu de la peine à convaincre tout le monde quand il a dit que les engrais employés sous cette forme impalpable agiraient plus vite et beaucoup mieux (sauf les cas où ils pourraient agir *trop vite* et mal à propos) qu'employés en poudre grossière, et M. Thenard lui a répliqué aussitôt que tous les gens intelligents qui s'occupaient d'agriculture savaient cela, et que l'on employait avec succès depuis longtemps des phosphates broyés et sous forme farineuse et même des phosphates précipités.

Dans le mémoire de M. Ménier, et c'est un travail qui a dû lui coûter beaucoup de peine, on trouve dépouillés les résultats de l'enquête de 1864 et 1865, sur le commerce des engrais, les résultats de l'enquête agricole de 1866-1867, toutes les statistiques de la France et de l'étranger. Il a dressé aussi une carte agronomique classant les départements selon l'emploi plus ou moins grand qu'ils font des engrais commerciaux, chaux, marne, plâtre, par hectare cultivé. La carte coloriée est un document très-caractéristique. Un tableau spécial indique également le rang que notre pays occupe à cet égard parmi les diverses nations européennes. Il vient après l'Angleterre, la Belgique, mais avant la Hollande, la Suisse, le Danemark, la Suède, la Norwége, l'Autriche-Hongrie, l'Italie. L'Allemagne ne vient qu'après l'Italie et seulement avant l'Espagne, le Portugal et la Russie.

Enfin, M. Ménier se demande encore, dans son utile travail, quelles sont les surfaces qui ont besoin d'engrais. Pour résoudre le problème, il représente les divers départements par des cercles dont les rayons sont proportionnels aux racines carrées de leurs surfaces respectives. Chaque cercle est partagé en secteurs proportionnels aux surfaces cultivées, vignes, prairies, etc., terres improductives. D'un coup d'œil, on reconnaît, par cette méthode graphique, la richesse respective des départements, la région productive, la région improductive. Ces *cercles de richesse* peignent très-nettement aux yeux un des principaux éléments de la richesse de notre pays.

Dans un prochain mémoire, M. Ménier appliquera les mêmes considérations à la détermination de la richesse en bétail.

On voit que l'illustre millionnaire ne s'est pas borné à engager les agriculteurs à utiliser le vent et l'eau et à remonter tous les moulins abandonnés, mais qu'il a visé plus haut et veut régénérer l'agriculture et en donne les moyens.

— Sur le magnétisme ; par M. A. Trève.

— M. H. Tarry adresse une note relative à la possibilité de prédire, plusieurs jours d'avance, l'arrivée en Europe des cyclones qui traversent l'Atlantique.

— M. F. Rohart adresse le procès-verbal des opérations pratiquées par lui, à l'automne dernier, dans les Charentes, contre le phylloxera. — Nous avons reçu un double de ce procès-verbal dont le *Compte-rendu* ne dit pas un mot et il paraît en résulter qu'à l'aide de l'appareil et des substances toxiques dont se sert M. Rohart, on peut arriver facilement à imprégner le sol d'une manière constante des principes toxiques auxquels le phylloxera ne résiste pas.

M. Rohart emploie dans son appareil l'acide pyroligneux et les huiles lourdes de goudron, mais le succès de ces toxiques paraît dû surtout à l'appareil avec lequel on imprègne le sol de ces substances, non pas à l'état liquide, mais à l'état de vapeurs, lesquelles, ainsi qu'il a été constaté, persistent pendant très-longtemps. Le *modus faciendi* serait donc trouvé et le toxique également. Quant au prix de revient, il est aussi bas qu'on pouvait l'espérer.

— Eléments provisoires de la comète vi, 1874, Borrelly. Note de M. Gruey ; présentée par M. Puiseux.

— Nouvelles observations de la comète d'Encke et de la comète de Vinnecke. Lettre de M. Stéphan à M. Le Verrier.

— Lettre de M. A. Genocchi, relative à une communication de M. Darboux.

— Sur l'existence de l'intégrale dans les équations aux dérivées partielles d'ordre quelconque ; par G. Darboux.

— Mémoire de M. L. CAILLETET sur le fer hydrogéné — Dans une communication déjà ancienne, j'ai eu l'honneur de faire connaître à l'Académie mes expériences sur le passage, à la temperature ordinaire, de l'hydrogène à travers le fer. J'avais constaté, en effet, qu'en attaquant une lame de fer par de l'acide sulfurique étendu, l'hydrogène est en partie absorbé par le métal.

Voici le résumé de mes nouvelles recherches sur l'association du fer et de l'hydrogène :

En décomposant par la pile une solution de chlorure de fer neutre, additionnée de sel ammoniac, on recueille au pôle négatif du fer métallique, sous forme de mamelons brillants, fragiles, et assez durs pour rayer le verre. Ce fer, après avoir été lavé, dégage, soit sous l'eau, soit sous tout autre liquide, de nombreuses bulles d'un gaz qui est de l'hydrogène pur.

A l'air libre, le fer galvanisé ne perd qu'une partie de l'hydrogène qu'il renferme. Un échantillon pesant 0gr.90, conservé pendant quinze jours dans un tube ouvert, a donné, lorsqu'on l'a chauffé, 18 centimètres cubes de gaz, soit plus de la moitié de la quantité qu'il renfermait au moment de sa préparation. Chauffé sous l'eau à 60 ou 70 degrés, le dégagement de l'hydrogène qu'il contient devient tumultueux.

Combien le fer, ainsi préparé, peut-il emmagasiner d'hydrogène ? De 244 à 248 volumes.

Lorsqu'on approche un morceau de fer hydrogéné d'un corps en ignition, une allumette enflammée, par exemple, l'hydrogène dégagé brûle, et le métal est entouré d'une flamme légère, semblable à celle que donne une mèche trempée dans l'alcool.

Le fer galvanique peut être facilement pulvérisé, mais, après qu'on l'a chauffé, il reprend une certaine ductilité. L'hydrogène en s'associant au fer lui communique une force coercitive considérable, et il modifie fortement ses propriétés magnétiques.

Divers échantillons de fer hydrogéné examinés, renferment sensiblement, pour 1 gramme de fer, 32.80 centim. cubes d'hydrogène, soit pour 1 équivalent de fer, 0gr.950, ce qui correspond à la formule $Fe^{12}H$, dans le cas où l'on voudrait considérer l'association de ces deux corps comme un composé défini.

En résumé, les propriétés du fer hydrogéné compléteront, en s'y rattachant, les faits si intéressants de l'occlusion de l'hydrogène par le palladium, constatés par Graham. Celles de MM. Troost et Henri Deville, sur le passage de l'hydrogène à travers les corps solides homogènes, et, en dernier lieu, les belles expériences de MM. Troost et Hautefeuille sur les combinaisons de l'hydrogène avec les métaux alcalins.

— Sur l'équilibre moléculaire des solutions d'alun de chrôme. Réponse à une note de M. GERNEZ ; par M. LECOQ DE BOISBAUDRAN.

— Sur le perbromure d'acétylène bromé ; par M. E. BOURGOIN.

— Sur l'amélioration de la qualité de la betterave ; par M. Ch. VIOLETTE. — Dans cette note, l'auteur combat l'opinion manifestée par M. Peligot, que, depuis Vilmorin, on ne s'est pas occupé avec le soin qu'elle méritait de la culture de la graine de betterave. Il cite, comme le premier établissement de France et même d'Europe, la maison Despretz, de Cappelle (Nord), et où il poursuit, depuis dix ans, des études sur la végétation de la betterave. Dans cet établissement considérable et qui n'occupe pas moins de 350 ouvriers, rien n'est négligé pour améliorer l'industrie de la graine de betterave, si importante pour la grande industrie sucrière.

— Sur une fermentation butyrique spéciale ; par M. P. SCHUTZEMBERGER.

— De l'action vaso-dilatatrice exercée par le nerf glosso-pharyngien, sur les vaisseaux de la membrane muqueuse de la base de la langue ; par M. A. VULPIAN.

— Sur un nouveau document historique, relatif à Salomon de Caus ; par G. DEPPING. — Il y a quelques années, M. Charles Read adressait à l'Académie un document important, relatif à la date, retrouvée par lui, de la mort de Salomon de Caus (1626). Cette trouvaille mettait définitivement à néant la fable ridicule qui a couru, pendant si longtemps, sur le soi-disant emprisonnement, à Bicêtre, de l'auteur du *Traité sur la raison des forces mouvantes*, l'inventeur de la première machine à vapeur, sur sa folie, et enfin sa mort en 1641, alors qu'il était mort en 1626. — Un nouveau document, trouvé dans les manuscrits de la Bibliothèque nationale, à Paris, établit plusieurs points intéressants, d'abord sa nationalité. Reste à savoir

si l'inventeur était normand, ou plutôt de quelle localité de la Normandie il était originaire. La lettre communiquée par M. Depping est écrite par M. de Sainte-Catherine, résident de France à Heidelberg, à son collègue de Londres, et datée du 28 juillet 1613. Cette lettre fut portée par Salomon lui-même, qui y est présenté comme ayant travaillé en Angleterre, en qualité d'ingénieur du prince de Galles, avant d'être attaché au service de l'Electeur allemand. Le secrétaire perpétuel, M. Bertrand, fait ressortir l'analogie de cette existence accidentée avec celle de Denis Papin. Les deux grands inventeurs, chassés de France en qualité de protestants, vont d'abord exercer leurs talents en Angleterre et passent la dernière partie de leur vie de l'autre côté du Rhin.

— Deuxième note sur la combustion des mélanges détonants ; par M. Meyreneuf.

— M. J. Kordon adresse une note, écrite en allemand, sur un procédé destiné à la *composition* en caractères d'imprimerie, et à la *distribution* des caractères. C'est tout ce que le *compte-rendu*, qui ne sait pas l'allemand, nous dit de cette note intéressante.

Séance du 8 février. — Remarques sur un passage de la lettre de M. Genocchi ; par M. Puiseux.

— Lettre de M. Janssen au Président de la Commission du passage de Vénus. — « Cette année a été exceptionnellement pluvieuse au Japon, et peu après notre arrivée j'ai été extrêmement anxieux sur l'issue de l'expédition..... J'arrive maintenant au jour du passage.

« Je dois dire que, quelques jours avant le phénomène, nos craintes avaient augmenté. Cependant, dans la matinée du 9, le temps fut assez beau, quoique le ciel fût un peu voilé. Le premier contact fut obtenu par M. Tisserand et par moi. Dans l'équatorial de 8 pouces, dont la lunette est très-bonne, l'image de Vénus se montra très-ronde, bien terminée, et la marche relative du disque de la planète, par rapport au disque solaire, s'exécuta géométriquement sans aucune apparence de ligament ni de goutte. Mais il s'écoula un temps assez long entre le moment où le disque de Vénus paraissait tangent intérieurement au disque du soleil, et celui de l'apparition du filet lumineux. Il y a là une anomalie apparente qui, pour moi, tient à la présence de l'atmosphère de la planète. J'ai fait prendre une photographie au moment où le contact paraissait géométrique, et sur cette épreuve le contact n'a pas encore lieu. M. d'Almeida a obtenu une plaque de quarante-sept photographies du bord solaire, qui conduit aux mêmes conclusions.

« Je compte discuter ces résultats qui me paraissent conduire à d'importantes conséquences.

« Je ne dois pas terminer sans vous parler d'une observation qui se rattache à la couronne et à l'atmosphère coronale du soleil.

« Avec des verres d'une coloration bleu violet, particulière et très-pure, j'ai pu voir Vénus avant qu'elle eût touché le disque solaire. Elle se détachait comme une petite tache ronde très-pâle. Quand elle commença à mordre sur le disque solaire, cette tache complétait le segment noir qui se trouvait sur l'astre radieux. C'était une éclipse partielle de l'atmosphère coronale. Cette observation prouve d'une manière toute naturelle et bien concluante l'existence de cette atmosphère lumineuse et l'exactitude de mes observations de 1871. J'ai vu Vénus depuis environ deux à trois minutes de distance du bord solaire.

« Nous travaillons à nos rapports à l'Académie. »

— Théorèmes généraux sur le déplacement d'une figure plane sur son plan ; par M. Chasles.

— Note accompagnant la présentation d'une Notice autographiée sur la méthode des moindres carrés ; par M. Faye.

— Sur l'aimantation des aciers garnis d'armatures ; par M. J. Jamin.

— Note de M. Chevreul à propos de la communication de M. Ménier *Sur la pulvérisation des engrais et sur les meilleurs moyens d'accroître la fertilité des terrains.* — Cette réclamation en faveur d'un auteur ancien est une bonne fortune pour M. Ménier ; elle prouve en effet que si Changeux, qui n'était pas un sot et en faveur duquel M. Chevreul réclame la priorité de certaines idées émises par M. Ménier, avait vu juste, M. Ménier dès lors a vu juste aussi ; quant à n'avoir pas la priorité, c'est un fait très-ordinaire de nos jours, et M. Pelouze, rappelle M. Chevreul, s'est trouvé dans le même cas lorsque, quelques mois avant sa mort, il

est venu annoncer comme une chose qu'on ignorait « que le verre en poudre impalpable était, en grande proportion, soluble dans l'eau. » Or, Changeux avait dit cela avant lui et mieux que lui. C'est dans le *Journal de physique* de juillet 1775, dit M. Chevreul, que l'on trouvera le Mémoire de Changeux. — Nous avons recouru à ce Mémoire, possédant le *Journal de physique*, et voici, outre les citations faites par M. Chevreul, celles que nous avons remarquées page 149 :

J'ai tâché de faire voir, dans un mémoire précédent, p. 33, que l'action du feu et de tous les menstrues n'est pas seulement relative à la nature des corps, mais que cette action est relative à l'état de division d'un même corps, en sorte qu'on ne peut pas dire, en général, qu'un tel degré de feu est nécessaire pour fondre ou décomposer un tel corps, mais qu'il faut encore énoncer et spécifier la masse de ce corps : je m'explique.

Un feu déterminé (de 30 degrés, par exemple), qui n'est point capable de fondre une masse donnée d'or, la fondra dès que j'aurai réduit cette masse à une certaine division : on ne peut donc pas assigner, en général, quel est le feu capable de dissoudre l'or ; mais l'on peut et l'on doit dire, tel degré de feu est capable de dissoudre une telle masse d'or ; ainsi, quand on veut assigner quelle est l'action du feu sur un corps, il faut faire entrer la masse de ce corps comme élément.

On en peut dire autant des diverses figures ou des formes des corps ; il suffit que la forme change pour que l'action du feu varie.

Dans son premier Mémoire, page 46, voici encore ce que nous lisons :

Rien ne prouve mieux le parti que l'on peut tirer de la grande division des corps dans les arts que l'expérience qu'a faite un papetier d'Issembourg. Cet artiste est parvenu, par ce moyen, à faire avec de la paille, des copeaux et autres rognures de bois, un excellent papier qui a beaucoup de rapport avec celui qu'on appelle *de Schœffer* en Allemagne. Il y a seize siècles qu'un mandarin trouva le secret d'un papier aussi blanc, moins épais et beaucoup plus lisse que celui dont nous nous servons.

Et plus loin, en forme de conclusions (page 47) :

Il paraît que si l'on se bornait au moyen simple que la nature suit pour agir sur les corps, c'est-à-dire à la décomposition par la division extrême, et à la recomposition par le mouvement et les divers mélanges, on parviendrait à des résultats aussi singuliers et plus instructifs que ceux que nous fournissent les analyses forcées et les procédés violents des chimistes.

Par ces simples citations, on voit, comme nous le disions dans la précédente séance, que M. Menier n'a pas reconnu le premier les bienfaits de la pulvérisation et division des corps. S'il désire prendre connaissance du Mémoire de Changeux, nous lui prêterons notre volume avec plaisir.

— Mémoire sur les propriétés optiques biréfringentes caractéristiques des quatre principaux feldspaths tricliniques, et sur un procédé pour les distinguer immédiatement des autres ; par M. Descloizeaux.

— Moyen facile d'obtenir sans instruments et avec une assez grande approximation la latitude d'un lieu ; par M. D'Avont.

— Sur la fécondation des basidiomycètes ; par M. Van Tieghem.

— Sur une nouvelle balance de M. Mendeleef, professeur à Saint-Pétersbourg. Note de M. Salleron. — Le *Compte-rendu* donne le dessin de la balance et la description du constructeur. Cette balance paraît offrir de grands avantages. Quant à la sensibilité, elle est très-grande, car la balance étant équilibrée avec 1 kilogramme dans chaque plateau, une surcharge de 1 milligramme donne au fléau une inclinaison de 15 divisions ; d'où il suit que l'on peut apprécier nettement 1/15 de milligramme, c'est-à-dire peser 1 kilogramme avec une erreur relative moindre que 1/15000000. Je ne crois pas, dit M. Salleron, que cette approximation ait été atteinte jusqu'à présent d'une manière aussi pratique, et cette facilité résulte de la petite longueur du fléau, qui réduit à quelques secondes la durée des oscillations ; pour cette raison, les pesées n'exigent qu'un temps court.

On va donc pouvoir dire, cette fois-ci encore :

C'est du Nord aujourd'hui que nous vient la balance.

— Sur des courbes de roulis obtenues par la photographie ; par M. Huet.

— Sur un nouvel électro-aimant, formé de tubes de fer concentriques séparés par des couches de fil conducteur ; par M. J. CAMACHO.

— Sur une place à donner aux gymnospermes dans la classification naturelle ; par L. LEROLLE.

— M. BOUTIN, que nous sommes heureux de voir arrivé à la dignité de délégué de l'Académie, adresse un Mémoire comprenant l'ensemble de ses analyses comparatives, effectuées sur la vigne saine et sur la vigne phylloxérée. — M. Boutin a été le premier préparateur choisi par Gay-Lussac, quand il fut nommé professeur au Muséum d'histoire naturelle, à la mort de Laugier.

— M. CH. GUÉRIN adresse une Note relative à une pile analogue à celle de Bunsen, dans laquelle le zinc serait remplacé par le fer. L'auteur remplace, en outre, l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique, l'acide azotique par une solution de prussiate rouge de potasse.

— Sur l'existence des intégrales d'un système quelconque d'équations différentielles, comprenant comme cas très-restreint les équations dites aux dérivées partielles; par M. CH. MERAY.

— Nouvelle note sur l'équilibre moléculaire des solutions d'alun de chrome. Réponse à une note de M. GERNEZ; par M. LECOQ DE BOISBAUDRAN.

— Note relative à l'action de l'hydrate de baryte sur certains composés minéraux et organiques contenus dans les produits de la betterave; par M. P. LAGRANGE.

D'après M. Peligot, les moyens qu'emploie l'industrie pour éliminer l'acide phosphorique des potasses provenant de la calcination des vinasses ne sont pas suffisants, puisqu'il rencontre dans ces produits de 3.7 à 2.6 pour 100 de phosphate de potasse. Les troubles que ce corps apporte dans la fabrication du cristal, qu'il rend laiteux et opalin, sont évidents.

L'hydrate de baryte est un remède certain pour éviter de tels accidents. Si l'on traite par cette base des jus et sirops de betterave renfermant de l'acide phosphorique, cet acide est aussitôt précipité sous forme de phosphate tribasique de baryte, insoluble dans un milieu alcalin.

Les mélasses qui proviennent de ce travail barytique étant soumises à l'incinération, je n'ai pu constater dans le salin la moindre trace d'acide phosphorique. Le nitromolybdate d'ammoniaque, dont la réaction est si sensible, n'a pu me donner le précipité jaune caractéristique de phospho-molybdate d'ammoniaque.

Quant aux mélasses issues du travail ordinaire et pouvant contenir du phosphate de potasse, voici quel traitement nous leur faisons subir pour en éliminer complétement l'acide phosphorique.

Avant d'en extraire la potasse, ces mélasses vont à la distillerie, qui transforme les 50 pour 100 de sucre qu'elles contiennent en alcool à 98 degrés. Les vinasses, résidus de la distillerie, sont envoyées dans des appareils d'évaporation, tels que les fours Porion, pour y être concentrées comme à l'ordinaire jusqu'à 35° Baumé environ.

Dans cet état, les vinasses sont acides et contiennent de l'acide sulfurique libre qu'on avait ajouté pour la fermentation alcoolique, des sulfates et des phosphates. Je neutralise l'acide libre par du carbonate barytique, et le porte à l'ébullition ; l'acide sulfurique se précipite à l'état de sulfate de baryte, et, si l'on prolongeait l'ébullition, les sulfates et les phosphates se décomposeraient peu à peu. Mais l'opération est bien plus rapide et plus sûre en ajoutant, après la neutralisation par le carbonate de baryte, une petite quantité d'hydrate de baryte. On obtient ainsi une élimination complète et d'acide sulfurique et d'acide phosphorique, ce qui ne peut qu'augmenter le titre alcalimétrique des potasses.

Les vinasses ainsi traitées sont renvoyées aux fours à réverbère, où elles se transforment en salins, qu'il suffit de lessiver pour avoir du carbonate de potasse exempt d'acide sulfurique et d'acide phosphorique.

On peut donc remédier ainsi aux graves inconvénients des fours Porion, qui sont, comme on le sait, de si puissants appareils d'évaporation, mais qui introduisent dans les salins tant d'acide sulfurique sous forme d'acide sulfureux, ainsi qu'aux inconvénients résultant de la présence de phosphate de potasse dans l'industrie du cristal.

Les composés minéraux dont nous venons de parler ne sont pas les seuls corps sur lesquels

l'hydrate de baryte exerce son action ; elle produit sur certains composés organiques une réaction des plus intéressantes. L'étude que nous avons faite du précipité obtenu par cette base nous en donne une preuve évidente.

Lorsqu'on traite par l'hydrate de baryte seulement les jus et sirops de betterave, et que, après avoir lavé à fond le précipité jusqu'à ce qu'il ne contienne plus trace de sucre, on l'envoie aux filtres-presses, les tourteaux présentent à l'analyse la composition suivante :

Composition en centièmes des tourteaux produits par l'addition de l'hydrate de baryte dans les sirops de raffinerie, et séchés à 100° centigrades.

Sulfate de baryte	65.00
Oxyde de fer et alumine	2.10
Magnésie	3.50
Phosphate de baryte	3.15
Carbonate de baryte	5.00
Chaux carbonatée	18.25
Matières organiques insolubles dans HCl	3.00
Total	100.00

L'hydrate de baryte posséde donc une action très-complexe sur les corps minéraux organiques des produits de la betterave, et son pouvoir épurant explique les bons rendements que nous constatons en sucrerie et en raffinerie.

— Sur les betteraves dites *racineuses*; par M. Ch. Violette. — L'auteur combat l'opinion de M. Peligot, qui attribue une plus grande richesse saccharine aux betteraves racineuses. — Si l'on sème, dit-il, de bonne heure une graine de choix dans un sol de bonne qualité, défoncé profondément avant ou pendant l'hiver, fortement hersé au printemps, bien entretenu d'engrais appropriés, homogène; en un mot, si l'on espace les betteraves de façon qu'il y en ait au moins dix par mètre carré ; enfin si la betterave ne souffre pas pendant les premiers temps de la végétation; on obtiendra toutes betteraves régulières pivotantes. Si, au contraire, le sol est compacte, mal défoncé, irrégulièrement fumé, hétérogène, en un mot, on obtiendra presque toutes betteraves racineuses, mais d'une richesse à peu près égale à celle des précédentes.

Il ne me semble donc pas, d'après ces faits, que les formes racineuses des betteraves puissent être attribuées à la nature de la graine.

— Sur le système nerveux périphérique des nématoïdes marins: par M. A. Villot.

— Expériences montrant que les mamelons extirpés sur de jeunes cochons d'Inde ne se régénèrent point. Note de M. Philipeaux.

— M. le général Morin présente la *Revue d'artillerie* qui continue à renfermer des articles d'une grande importance. Parmi ces articles se trouve la traduction d'une étude du général Uchatius, de l'artillerie austro-hongroise, sur les procédés qu'il a mis en essai et qu'il poursuit encore pour augmenter la résistance des canons en bronze.

Parmi ces essais, l'un des plus remarquables est celui qui consiste à refouler sur lui-même à froid, au moyen d'un piston poussé par une puissante presse hydraulique, le métal de l'âme d'un canon. On parvient ainsi, non-seulement à augmenter considérablement la dureté des parois intérieures, mais encore à mettre toutes les couches concentriques de la bouche à feu dans un état de tension élastique très-favorable à la résistance.

— M. le Secrétaire perpétuel présente l'*Année scientifique et industrielle* de M. L. Figuier, 1874, dix-huitième année. Comme les précédents, ce volume se distingue par une grande variété.

Séance du 15 février. — M. Faye, en présentant la *Connaissance des temps* pour 1876, et l'*Annuaire du bureau des longitudes* pour 1875, s'exprime ainsi : Malgré les difficultés des temps que nous avons traversés et l'exiguïté de nos ressources, le bureau des longitudes doit à la collaboration de notre confrère M Lœwy d'avoir pu rapidement porter cette publication, qui a toujours été un service public de la plus haute importance, au degré de perfection désirable. Avant trois mois, le volume pour l'année 1877 paraîtra.

Les *Additions* à la *Connaissance des temps* de 1876 contiennent une note de M. de la Roche-Poncié sur les perfectionnements apportés à notre grand dictionnaire de positions géographiques, un mémoire tout d'actualité de M. Puiseux, qui servira de guide pour les calculs de l'immense quantité d'observations capitales que nous allons voir arriver sur le récent passage de Vénus; d'intéressantes recherches de M. Leveau sur la planète Hera, et un mémoire de M. Villarceau, d'une importance toute pratique, sur la détermination des longitudes géographiques au moyen des culminations lunaires.

Quant à l'*Annuaire du bureau des longitudes*, tous les calculs, toutes les tables ont été revus et corrigés par M. Mathieu.

Ce petit volume contient, en outre, une notice dont le titre est : *Défense de la loi des tempêtes*, que je recommande à l'attention bienveillante de l'Académie.

— Nouvelles recherches sur le mode d'intervention des forces électro-capillaires dans les phénomènes de nutrition; par M. Becquerel. — Ce mémoire se compose de trois chapitres dont voici les titres :

Le premier chapitre traite de l'endosmose dans ses rapports avec les actions électro-capillaires ;

Le second, de nouvelles recherches sur les actions électro-capillaires dans les fonctions organiques de l'homme et des animaux ;

Le troisième, des mêmes actions dans les végétaux, et notamment dans les tubercules.

— Sur la profondeur et la superposition des couches aimantées dans l'acier; par M. J. Jamin.

— M. de Lesseps fait une communication relative à la question de l'unification du tonnage des navires. Il est combattu avec succès par M. Dupuy de Lome.

— Expériences sur l'absorption par les racines du suc du *Phytolacca decandra;* par M. H. Baillon.

— Sur les notes défectueuses des instruments à archet; par M. A. Dien.

Ce travail a pour but d'appeler l'attention sur une particularité très-étrange, concernant les instruments à archet en général, mais plus spécialement le violon et le violoncelle; nous voulons parler des notes défectueuses de ces instruments, notes bien connues des praticiens et des luthiers sous les différents noms de *mauvaises notes*, *notes dures* ou *notes roulantes.* Depuis longtemps, de nombreuses recherches ont été faites pour corriger la mauvaise qualité de ces notes, mais les résultats n'ont jamais été satisfaisants. Étant parvenu à résoudre cette question, qui se rattache essentiellement à la science de l'acoustique, je demande à l'Académie l'honneur de soumettre à son appréciation le système que je propose à cet effet.

J'ai obtenu, d'une façon *absolue*, la rectification des notes défectueuses, en m'appuyant sur un principe acoustique bien connu et concernant l'affinité qui existe entre les vibrations des sons, lorsqu'ils sont accordés en unissons ou en octaves. Le problème consistait donc à trouver, dans l'économie de l'instrument qu'on veut rectifier, une partie vibrante susceptible de pouvoir être accordée à l'unisson ou à l'octave de la note défectueuse. A cet effet, j'ai recours aux cordes mêmes de l'instrument. On sait que chaque corde est, pour ainsi dire, divisée par le chevalet en deux parties très-inégales : l'une, qui est la plus longue, occupe l'espace qui se trouve entre le sommet du chevalet et le sillet près des chevilles, c'est la partie sonore ou *principale*, mise en vibration par le frottement de l'archet : l'autre, beaucoup plus courte, qui va du chevalet au cordier où est son point d'attache, et que nous nommerons *partie accessoire* ou *prolongement* de la corde, n'a jamais été considérée, jusqu'ici, comme pouvant influer sur les vibrations de l'instrument. Or ce sont précisément ces parties *accessoires* des cordes qui contiennent les éléments suffisants de sonorité pour atteindre le but que je me propose, car elles sont susceptibles d'être accordées à l'unisson ou à l'octave des notes défectueuses.

Ce résultat s'obtient par deux procédés différents, selon la corde sur laquelle on veut opérer : en ce qui concerne la partie *accessoire* ou *prolongement* de la quatrième corde du violon, ainsi que de la deuxième et de la première, l'accord s'effectue au moyen de mouvements très-petits, imprimés au sommet du chevalet, soit en avant, soit en arrière, suivant que la note accessoire demande à être haussée ou baissée. Quant à la *partie accessoire* de la

troisième corde, elle se trouve trop longue pour produire le son exigé; on la raccourcit artificiellement, au moyen d'une très-petite pince, ou tout autre petit appareil analogue, que l'on fixe à cette partie de la corde, par une vis de pression, à l'endroit convenable, pour obtenir l'unisson ou l'octave de la note défectueuse.

Tous les procédés se rattachant à l'application du système proposé, tant pour le violon que pour le violoncelle, se trouvent expliqués et détaillés d'une façon précise dans le Mémoire. Les résultats que j'ai obtenus ainsi sont confirmés par de nombreuses expériences.

— Sur la présence et la formation des vibrions dans le pus des abcès; par M. Albert Bergeron. — C'est à l'hôpital de la Charité, dans le service de M. Gosselin, sur des malades qui portaient des abcès chauds ou froids, mais *n'ayant jamais été en communication avec l'air extérieur*, que j'ai effectué ces recherches.

Je me suis placé, autant que possible, à l'abri des causes d'erreur, et voici quelles ont été les précautions dont je me suis entouré :

Dans mes premières recherches, j'avais choisi comme désinfectant l'acide phénique; mais, reconnaissant bientôt que cet acide endormait les microzoaires plutôt qu'il ne les tuait, j'ai employé un corps plus énergique, l'hyposulfite de soude, en solution à la dose de 10 pour 100. Je l'ai essayé au microscope, et j'ai constaté que, si à une préparation renfermant des vibrions par myriades, on ajoutait une goutte de la solution, on faisait disparaître, on détruisait en grande partie les animalcules, tandis que ceux qui restaient devenaient immobiles.

Je me suis servi de cette solution pour laver tous mes instruments, et aussi la peau des malades, au niveau des abcès que l'on allait ouvrir. Pour recueillir le pus, j'ai fait usage de petits tubes en verre, préalablement plongés dans la solution d'hyposulfite de soude, chauffés ensuite à la lampe à alcool, immédiatement avant que l'incision fût pratiquée et tout à côté du lit du malade. Quelques secondes s'écoulaient donc à peine entre le moment où je débarrassais le tube des germes ou ferments qu'il pouvait renfermer encore et celui où je l'approchais de l'abcès que l'on devait inciser; le bistouri, chauffé à la lampe à l'alcool, avait été également trempé dans la solution d'hyposulfite de soude. Une fois le tube rempli, je le bouchais et je pratiquais immédiatement l'examen microscopique du pus qu'il renfermait.

Voici, ajoute l'auteur, après avoir décrit la nature des abcès qu'il a ouverts et l'âge des sujets, les conclusions qui, je le crois, découlent de ces trois séries d'observations :

I. Les vibrions se rencontrent dans le pus des abcès, sans que l'organisme en soit toujours profondément affecté et sans qu'on puisse invoquer le contact avec l'air extérieur.

II. On ne saurait admettre non plus que, dans ces cas, les vibrions puissent pénétrer dans le foyer de l'abcès par le système lymphatique ou le système circulatoire sanguin, tous deux absolument intacts.

III. Le pus des abcès chauds, chez l'adulte, renferme souvent des vibrions; s'il en renferme chez l'enfant, cela doit être plus rare; je n'en ai pas d'exemple.

IV. Le pus des abcès froids, chez l'adulte comme chez l'enfant, n'en contient jamais.

V. Les vibrions peuvent être considérés comme indiquant un état inflammatoire sérieux, et une certaine tendance à la décomposition des humeurs qui les renferment, sans exercer cependant le plus souvent une action toxique sur l'organisme.

VI. Nous sommes loin de rejeter l'intervention possible des vibrions sur la pathogénie de l'infection purulente, et nous nous fondons précisément sur leur absence dans le pus des abcès chauds chez les enfants pour expliquer comment, dans la plupart des cas, ceux-ci se trouvent si heureusement à l'abri de la septicémie.

VII. Le liquide qui, jusqu'à présent, me semble être le plus approprié à la destruction des vibrions est la solution d'hyposulfite de soude (??).

M. Pasteur n'a pas répondu à ce mémoire que M. Bergeron présentait à l'Académie des sciences; mais, pensant, sans doute, que cette question intéresserait surtout l'Académie de médecine et était plutôt de sa compétence, il s'y est présenté le lendemain 16 février, et, après lui avoir fait part des résultats que venait de communiquer M. Bergeron, et dont il a reconnu l'importance capitale, si les faits étaient exacts, il a demandé qu'elle voulût bien nommer une Commission pour examiner ce travail, ce qui lui a été refusé, ce mémoire

n'ayant pas été présenté à l'Académie de médecine et le règlement s'opposant à ce qu'on nomme une commission dans cette circonstance.

M. Pasteur a profité de cette occasion pour protester contre des expérimentateurs maladroits ou ignorants qui viennent citer des faits erronés en opposition avec ses théories appuyées par des expériences décisives et tant de fois renouvelées.

M. Pasteur s'est plaint aussi de ce qu'on mêlait à des questions de pure science la religion et les divers systèmes de philosophie plus ou moins orthodoxe. Mais qui donc a jamais mêlé la religion à la science, si ce n'est M. Pasteur lui-même (1) et son ami et défenseur quand même, l'abbé Moigno, qui remplit son journal des cures merveilleuses de l'eau de Lourdes (2) et de tous les miracles qu'il ramasse dans le *Rosier de Marie*, de cet abbé qui, dans un style *étrange*, inaccoutumé en France, dans un style de prêtre en courroux, c'est tout dire, attaque les savants les plus illustres de l'étranger, les Tyndall et les Dubois-Raymond. Nous avons toujours été très-sympathique à M. Pasteur, notre abonné fidèle, malgré tout ce que nous avons pu dire contre lui de malicieux, car M. Pasteur est un homme libéral, généreux et un travailleur infatigable, *mais il est trop nerveux*, et cela nuit à sa polémique. Nous lui conseillons même, dans son intérêt, de ne plus se laisser défendre par le chanoine de Saint-Denis, qui, dans son for intérieur, nous en sommes à peu près sûr, est le premier à ne plus croire aujourd'hui à des résultats auxquels tant de savants ont cru un moment.

— Mémoire sur quelques propriétés mécaniques de la vapeur d'eau saturée; par M. Ch. Antoine.

— M. Gérard a fait supporter un froid de 6 et 10 degrés, au-dessous de 0, au phylloxera, et a vu que l'insecte y résistait; il ne croit donc pas qu'on doive compter sur l'action du froid de l'hiver comme cause de destruction du phylloxera.

— M. le Secrétaire perpétuel communique à l'Académie le télégramme suivant, qui fait connaître l'insuccès de l'expédition de Campbell : « Vue avant son entrée sur le Soleil, la planète n'a pu être observée au moment des contacts. »

— Sur le dépôt quaternaire, supérieur à la brèche osseuse de Nice proprement dite, ou brèche supérieure de Cuvier; par M. E. Rivière.

— Sur un fait de dimorphisme dans la famille des Graminées; par M. Eug. Tournier.

— Sur la découverte de Batraciens proprement dits dans le terrain primaire; par M. A. Gaudry.

— M. E. Delahaye adresse une note relative à l'électricité atmosphérique et à la présence de l'hydrogène dans l'atmosphère.

CORRESPONDANCE.

Notre collaborateur M. Ch. Blondeau nous adresse la lettre suivante au sujet de la discussion qui vient d'avoir lieu à l'Académie de médecine entre M. Pasteur et M. Gosselin, à propos du travail de M. A. Bergeron, présenté à l'Académie des sciences dans sa séance du 15 février dernier. Dr Q.

Villefranche (Rhône), le 1er mars 1875.

A Monsieur le docteur Quesneville.

Je vous remercie bien cordialement de l'envoi que vous venez de me faire des deux numéros de l'*Union médicale*, qui m'apprennent que la question si controversée des générations spontanées est encore à l'ordre du jour, à l'Académie des sciences et à l'Académie de médecine. Pour moi, qui ne suis ni hétérogéniste ni panspermiste, je suis désintéressé dans une question qui ne saurait aboutir, car je la crois mal engagée. Cependant, mon désintéressement

(1) Voir son discours au Collége d'Arbois. (*Les Mondes* du 11 février 1875.)

(2) « Nous tenons pour avéré la divinité des miracles de Lourdes, tout en déclarant qu'ils ne sont pas encore pour nous des articles de foi. » (*Les Mondes* du 17 avril 1873, p. 684.)

de la question qui occupe en ce moment l'attention des savants n'est pas si complet que je ne croie devoir vous dire un mot au sujet des dernières discussions qui ont eu lieu à l'Académie de médecine.

Je ne suis, ainsi que je viens de vous le dire, ni hétérogéniste ni panspermiste. Mais alors, me direz-vous, qu'êtes-vous donc? Je suis *panphysiologiste*, c'est-à-dire que je crois que tous les phénomènes qui s'accomplissent dans les êtres organisés, même ceux qui ont pour effet d'amener leur destruction, sont des actes physiologiques produits sous l'influence de la vie par les organes élémentaires qui composent les tissus. Quand l'organisme fonctionne d'une manière régulière, les cellules qui entrent dans sa composition sécrètent des ferments qui, en agissant sur les matières avec lesquelles elles se trouvent en rapport, les transforment en substances propres à l'entretien de la vie; mais quand la vitalité tend à disparaître dans un organe, les sécrétions changent de nature, et les cellules émettent alors des ferments dont le rôle est de déterminer la putréfaction et par suite la mort complète de l'organe.

Quant à admetttre que des ferments de putréfaction nous entourent de toute part, et qu'ils penètrent même dans les parties les plus intimes de notre organisation, c'est à quoi il m'est impossible de consentir, car cette opinion me paraît si contraire aux faits et au simple bon sens, que je me refuse à croire que nous puissions vivre dans un air ainsi empesté, et j'ai peine à comprendre comment elle est encore soutenue par quelques savants.

Quant à l'opinion contraire, celle qui consiste à admettre une génération spontanée produite aux dépens de cellules en décomposition, lesquelles donneraient naissance à de nouveaux êtres que l'on considère comme les agents de la putréfaction, nous ne saurions l'admettre, encore bien qu'elle se rapproche beaucoup plus de notre manière de voir. En effet, les ferments de la putréfaction sont en général figurés et adoptent la forme de globules ou de bactéries. C'est ce qui fait que dans les cas où la putréfaction se développe dans un organe complétement à l'abri de l'air, on trouve dans le pus qui sort de cet organe, soit des globules, soit des bactéries, que l'on doit considérér comme les véritables agents de la désorganisation de cet organe.

J'ai développé dans mes derniers mémoires insérées dans votre revue, les raisons qui m'ont conduit à admettre l'opinion que je résume en ce moment. Si vous désirez quelques faits nouveaux qui viennent à l'appui de ma théorie, je veux bien vous satisfaire et vous faire part de quelques expériences que j'ai faites dans le courant de l'année dernière.

Une de ces expériences a été entreprise dans le but de prouver que le ferment qui décompose le jus sucré du raisin et le transforme en alcool et acide carbonique, se trouve contenu dans le grain de raisin, et non pas à la surface, comme l'admettent les panspermistes. J'ai détaché avec des ciseaux quelques grains de raisin, que j'ai ainsi séparés de la grappe en les conservant bien intacts, et je les ai placés au fond d'un tube de verre dans lequel j'ai versé une certaine quantité d'eau sucrée, de manière à les recouvrir complétement.

Ces grains de raisin sont restés pendant plusieurs jours plongés dans l'intérieur du liquide sucré, sans y déterminer la moindre trace de fermentation. Au bout de ce temps, j'ai écrasé ces raisins avec une tige de fer que j'avais flambée pour qu'on ne pût pas l'accuser d'avoir introduit des ferments dans le liquide, et aussitôt la fermentation s'est déclarée.

Je ne vois pas ce que les panspermistes peuvent objecter contre cette expérience.

Une seconde expérience a eu pour but de prouver que les modifications chimiques qui ont lieu à la longue dans l'intérieur d'un œuf de poule ne sont pas produits par des ferments apportés de l'extérieur, et qui auraient fini par pénétrer dans l'intérieur en traversant la coquille et la membrane qui la tapisse. Je pris un certain nombre d'œufs, récemment pondus, et je les plaçai au fond d'un vase en grès; je versai dessus du beurre fondu, dont la température ne dépassait pas 30 degrés. Ce beurre, en se refroidissant, se coagula, et mit ainsi les œufs complétement à l'abri de l'air. Au bout d'une année je les ai retirés du vase qui les contenait, en fondant le beurre; je les ai retrouvés aussi frais que le jour où je les avais placés au fond du vase. Il y a plus, le germe n'avait éprouvé aucune altération, car les ayant mis sous une poule en train de couver, il en sortit des poussins fort bien constitués.

Cette expérience ne prouve-t-elle pas d'une manière évidente que les ferments de décomposition de l'œuf ne proviennent pas de l'extérieur, mais qu'ils sont engendrés dans son

intérieur ? S'ils avaient été fixés sur la coquille, la température de 30 degrés à laquelle elle a été exposée n'aurait pas suffi pour les détruire, puisqu'ils ont été soumis à une température supérieure dans le corps de la poule qui les a pondus.

Lorsque l'œuf est abandonné à lui-même au contact de l'air, au bout de quelques semaines le travail de désorganisation commence; ce dont on peut s'assurer en regardant une lumière au travers duquel ses rayons passent, lorsque son contenu est intact, et qu'ils traversent plus difficilement à mesure que son altération devient plus complète. Aussitôt qu'un commencement de décomposition manifesté par ce moyen s'est produit, en ouvrant l'œuf on y constate la présence de bactéries dont le nombre augmente à mesure que l'on opère sur des œufs qui sont restés plus longtemps au contact de l'air, et bientôt ces œufs perdent la propriété de pouvoir servir à la reproduction.

Cette expérience nous paraît importante, d'abord parce qu'elle nous prouve que les ferments de la décomposition ont été engendrés dans l'œuf, et en second lieu en ce qu'elle nous apprend que la présence de l'air est nécessaire pour que la putréfaction se détermine, non pas parce que ce fluide fournit l'oxygène qui paraissait nécessaire à la transformation de la matière organique, mais parce qu'il détermine la production des ferments chargés d'opérer cette transformation.

Voilà, mon cher docteur, ce que je puis vous dire de plus nouveau au sujet d'une question à laquelle je m'intéresse vivement. Je reprendrai bientôt mes expériences sur la putréfaction, et lorsqu'elles seront complètes, je vous adresserai, pour votre journal, le mémoire que j'aurai fait sur cet intéressant sujet.

Faites de ma lettre l'usage que vous croirez convenable. Communiquez-la aux lecteurs de votre journal, si vous croyez qu'elle en vaille la peine.

Tout à vous,

Ch. Blondeau.

A Monsieur le docteur Quesneville.

Porquerolles, le 26 février 1875.

Monsieur,

J'ai l'honneur de vous adresser un procédé rapide et exact pour le cubage des bois en grumes.

Je considère les troncs d'arbre dont je veux calculer le volume comme des cylindres. Seulement, il faut avoir soin de mesurer leur circonférence à égale distance des deux extrémités.

Je fais le carré de la circonférence ; le produit obtenu est converti en surface du cercle en le multipliant par les décimales invariables, 0,07958 ; la surface multipliée par la longueur donne le volume du cylindre.

Quel est le volume de la pièce de bois en grume dont la hauteur est de 6 mètres et dont la circonférence, mesurée au milieu de la pièce, est de $0^m.80$?

On fait le carré de $0^m.80$ et on obtient $0^m.6400$. Pour avoir la surface du couvercle on multiplie $0^m.6400$ par $0^m.07958$ et on a $0^m.0509$. En multipliant la surface par la longueur, on aura le volume du cylindre, soit : $0.0509 \times 6 = 0.3054$ ou 3 décistères 054 pour le volume demandé.

Si vous pensiez que ce procédé puisse intéresser les lecteurs de votre journal, je vous le livre très-volontiers.

Veuillez agrèer, etc.

A. Favre,
Directeur de l'usine de Porquerolles (Var).

A la suite d'un rapport fait à la Société impériale des naturalistes de Moscou, par M. le professeur Frantscho'd, son secrétaire, sur le *Cours de géologie comparée professé au Muséum d'histoire naturelle de Paris par M. Stanislas Meunier*, et publié chez Didot en 1 volume in-8°, M. Stanislas Meunier vient d'être admis au nombre des membres actifs de cette savante Compagnie.

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Traité pratique de la détermination des drogues simples d'origine végétale; par M. G. PLANCHON, docteur en médecine, docteur ès sciences, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Paris. — 2 vol. in-8° de 700 pages chacun, avec 306 gravures dans le texte. — Prix : 20 francs. — Librairie SAVY, 24, rue Hautefeuille, à Paris.

Depuis que M. Planchon occupe la chaire de matière médicale à l'École de pharmacie, il a donné à son enseignement des tendances et une direction nouvelle qui ont fait de son cours l'un des plus suivis de l'École. Jusqu'ici, sauf de rares et récentes exceptions, on s'était borné pour la description des drogues simples à l'examen des caractères objectifs. Ce n'est pas que ces éléments de détermination soient dépourvus de valeur, mais il leur manque la fixité, la constance, qui donnent au caractère son immutabilité. Aussi M. Planchon ne manque-t-il pas de faire ressortir par de nombreux exemples combien sont passagers et instables, dans certains cas, les caractères tirés de la dimension, de la couleur,d e la saveur, pour les produits du règne végétal. Mais il n'en est plus de même de la *structure anatomique*, qui fournit les caractères les plus importants, ceux qui présentent à la fois le plus de constance dans les divers échantillons d'une même substance et le plus de persistance dans un même échantillon, quel que soit le temps écoulé depuis le moment de sa récolte. Fixité et résistance aux causes ordinaires d'altération, ces vrais *criterium* de la valeur d'un caractère se rencontrent ici d'une manière remarquable. Aussi M. Planchon a-t-il basé son enseignement sur l'étude de la structure anatomique.

Le plan d'études de l'auteur étant complétement nouveau fait donc de son ouvrage un livre aussi original que neuf et en justifie la publication. Aussi son succès est-il assuré, car il ne peut faire double emploi avec le livre si célèbre de Guibourt, qui depuis longtemps fait autorité dans les Écoles.

M. Planchon se montre, on le voit, le digne émule et successeur du si regretté professeur qu'il a remplacé.

L'Année scientifique et industrielle ou Exposé annuel des travaux scientifiques, des inventions et des principales applications de la science à l'industrie et aux arts, qui ont attiré l'attention publique en France et à l'étranger. Accompagnée d'une nécrologie scientifique ; par M. LOUIS FIGUIER. — Dix-huitième année, 1874. — Prix : 3 fr. 50 c. — Chez HACHETTE.

Parmi les nombreuses nécrologies, très-bien faites et intéressantes, que renferme ce volume, nous allons citer quelques lignes de celle de notre ancien collaborateur Fernand Papillon, si digne de pitié par sa mort prématurée. Il était âgé seulement de vingt-six ans :

« Fernand Papillon, écrit M. L. Figuier, était enflammé d'un zèle ardent pour la science. Il est mort au seuil de sa carrière, victime de sa passion excessive pour l'étude. Son âme était noble et généreuse, son jugement droit, son esprit ferme et logique : il promettait à la France un savant et un écrivain distingué. Combien sont dignes de pitié, de respect et d'admiration ces nobles travailleurs qui tombent sur leur sillon à peine commencé ! Le commun des hommes n'admire que les savants que la gloire couronne après une longue vie de travaux et d'efforts heureux. Il ne faut pas oublier leurs jeunes et infortunés émules qui tombent, obscurément, victimes du travail et de l'ardeur d'une noble ambition, que vient arrêter l'impitoyable mort.»

Connaissance des temps ou des mouvements célestes, à l'usage des astronomes et des navigateurs, pour l'an 1876, publié par le Bureau des Longitudes. — Un gros volume in 8° de 900 pages, double des années précédentes, par suite de nombreuses et importantes additions qui y sont jointes. — Prix : 7 fr. 50 c. — M. Lœvy, astronome de l'Observatoire et membre du Bureau des Longitudes, est le rédacteur actuel de la *Connaissance des temps.* — Chez GAUTHIER-VILLARS.

LES GRANDES USINES

PAR TURGAN

ÉTUDES INDUSTRIELLES EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

Dix forts volumes renfermant un grand nombre de Planches explicatives et de Gravures sur bois, d'après la photographie.

Cette importante Publication, sous la forme de monographies, a réuni les documents historiques et techniques les plus intéressants et les plus nouveaux sur l'industrie moderne.

Ces Études pratiques, prises sur nature, peuvent être lues par les gens du monde, toujours un peu effrayés par la forme sévère des travaux purement scientifiques; les savants et les industriels y trouveront d'utiles renseignements sur tous les sujets qui les intéressent.

Les principales industries décrites sont :

Les Gobelins.
Les Moulins de Saint-Maur.
Le Creusot.
L'Imprimerie nationale.
La Papeterie d'Essonne.
Sèvres.
Derosne et Cail.
Filature Pouyer-Quertier.
Savonnerie Arnavon.
La Monnaie.
Manufacture nationale des Tabacs.
Saint-Gobain.
Boulangerie des Hôpitaux.
Usines à Gaz de Paris.
Cristallerie de Baccarat.
Impressions Dollfus-Mieg.
Aciéries Petin et Gaudet.
Draperie Charles Flavigny.
Taillerie de Diamants d'Amsterdam.
Manufactures d'Armes de Liége.
Manufacture d'Armes de Châtellerault.
Fonderie de Canons de Ruelle.
Manufacture d'Indret.
Fonderie de Canons et Aciéries de Krupp.
Filature de Soie Blanchon.
Tissage de Soie Bonnet.
Verreries de la Loire.
Et. Japy, à Beaucourt.
Reims.
Caoutchouc Guibal.
Capsulerie Gevelot.
Teinturerie Boutarel.
Verreries de Venise et de Murano.
Mines et Usines de la Haute-Silésie : Fer, — Houille, — Zinc, — Plomb, — Argent.
Soieries de Tours.
Fabrique de Matières colorantes de A. Poirrier, à Saint-Denis.
Fabrique de Canons et Mitrailleuses du colonel de Reffye.
Ferme expérimentale du Brizay.
Emploi des Machines agricoles nouvelles et des principaux Engrais industriels.

Prix du volume : 12 francs; — de la collection complète : 100 francs

Chez Michel LÉVY frères, éditeurs, rue Auber, n° 3, à Paris.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

52927 PARIS. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE. 289

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pa d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

400e Livraison. AVRIL. Année 1875.

SOMMAIRE.

Pages

Sur l'éosine ; par M. A.-W. Hofmann 291

Sur la mésidine ; par le même 293

Sur la constitution chimique du chlorure de chaux ; par M. W. Wolters 294

De l'emploi des huiles de houille dans la préparation des alcaloïdes ; par MM. G. Boiraux et B. Léger 300

Action des acides organiques et de leurs anhydrides sur les alcaloïdes naturels ; par MM. G.-H. Beckett et C.-R. Alder Wright (deuxième partie) 304

Les produits chimiques à l'Exposition universelle de Vienne ; par M. E. Kopp (suite). Sections III et IV (suite et fin) 313

Analyse des minerais de nickel et de cobalt ; par M. R. Frésénius 329

Variétés sur la chimie analytique 333

Pour fixer le titre des acides normaux. — Dosage de l'iode. — Réaction de l'iode. — Sensibilité de la réaction de la brucine, pour reconnaître de petites quantités d'acide nitrique. — Propionate de plomb. — Recherches sur la combinaison du sucre de raisin avec le cuivre et sur l'essai de Frommherz 333

Encre pour marquer le linge, au noir d'aniline 338

Sur un moyen énergique pour hâter la germination 338

Comptes-rendus des progrès chimiques ; par M. Alfred Naquet 339

Réactions des acides sur l'essence de menthe poivrée ; leur importance relativement à la formation de la chlorophylle ; par M. Frébault. — Action du brome, en présence de l'eau, sur le bromopyrogallol et sur la bromopyrocatéchine ; par M. J. Stenhouse. — Action du brome sur les acides protocatéchique, gallique et tannique ; par M. J. Stenhouse. — Sur la coumarine propionique et quelques-uns de ses dérivés ; par M. W.-H. Perkin. — Sur le produit d'addition du propylène à l'acide hypochloreux ; par M. L. Henry. — Sur le perbromure d'acétylène bromé ; par M. E. Bourgoin. — Troisième édition des *Principes de chimie, fondée sur les théories modernes* ; par M. A. Naquet 339

Eosine 355

Observations pratiques sur les propriétés de l'acide salicylique ; par M. le docteur W. Wagner 355

Académie des sciences 358

SÉANCE DU 22 FÉVRIER. — Communication de M. Le Verrier. — Nouvelles observations sur la nature de la fermentation alcoolique ; par M. L. Pasteur, à propos des

Pages

expériences de MM. Oscar Brefeld et Moritz-Traube. — Du ruthénium et de ses composés oxygénés; par MM. Henri Deville et H. Debray. — De l'action du borax dans la fermentation et la putréfaction; par M. J.-B. Schnetzler. — Sur l'ébullition de l'acide sulfurique; par M. A. Bobierre. — Étude comparative des gommes et des mucilages; par M. Giraud. — Le petit-lait de Luchon; par M. F. Garrigou. — Sur la présence d'une quantité considérable de cuivre dans la soie; par MM. Bourneville et Yvon. — Un télégramme de M. Mouchez. — Influence de la pression sur la combustion; par M. L. Cailletet. — Dosage de l'acide borique; par M. Ditte. — Sur les microzymas et les bactéries; par M. Béchamp. — Signes ophthalmoscopiques de la mort; par M. J. Gayat. — De l'influence de l'ablation sur la débâcle des glaces des mers polaires; par M. Ch. Grad, etc., etc. 358

Séance du 1er Mars. — Expériences sur l'imitation artificielle du platine natif magnétipolaire; par M. Daubrée. — Les électro-aimants tubulaires; par M. du Moncel. — Mort de M. Seguin; ses rapports avec l'abbé Moigno. — Élection de S. M. Don Pedro. — Recherches expérimentales sur le principe toxique du sang putréfié; par M. V. Feltz. — Sur les engrais chimiques de la betterave; par MM. Voussen et Corenwinder. — Sur une matière colorante pourpre dérivée du cyanogène; par M. G. Bong. — Sur le déplacement réciproque des acides gras volatils; par M. H. Lescœur. — Le bolide du 10 février et M. Chapelas, etc., etc. 364

Séance du 8 Mars. — Mort de M. C. Mathieu. Éloges sur sa tombe. Allocution de M. J. Broch, membre de la Commission internationale du mètre. — Lettres de MM. Fleuriais, Mouchez, Bouquet de la Grye et André, au sujet du passage de Vénus. — Séance levée, en signe de deuil 368

Variétés 369

Sur le verre durci ou trempé, et sur sa résistance au choc et à la chaleur; par M. Alfred de la Bastie. — Recherche toxicologique du cyanure de potassium, en présence des cyanures doubles non toxiques; par M. E. Jacquemin. — Précipitation de la magnésie; par M. le docteur Mohr. — Dosage du chlore et des composés oxygénés de l'azote et de l'oxyde ferreux dans le mordant de fer commercial; par M. H. Vohl. — Dosage du soufre dans les charbons minéraux et les cokes; par M. A. Eschka. — La vigne, l'oïdium et le phylloxera; par M. de Gondenove. — Sur un nouveau chlorure d'urane; par M. Roscoe 369

Publications nouvelles 379

Des forces physico-chimiques et de leur intervention dans la production des phénomènes naturels; par M. Becquerel. — Traité d'analyse zoochimique, qualitative et quantitative; par M. Gorup-Besanez. — Traité élémentaire de minéralogie; par M. F. Pisani. — Autres publications 379

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Traité d'analyse zoochimique, qualitative et quantitative. Guide pratique pour les recherches physiologiques et cliniques; par M. E. Gorup-Bezanez, professeur de chimie à l'Université d'Erlangen. Traduit sur la troisième édition allemande et augmenté; par M. le docteur L. Gautier. — 1 vol. grand in-8°, avec 138 figures dans le texte (1875). — Cartonné à l'anglaise : 12 fr. 50. — Chez C. Reinwald, éditeur, rue des Saints-Pères, 15.

Matière et éther. — Indication d'une méthode pour établir les propriétés de l'éther; par M. X. Kretz, ingénieur en chef des manufactures de l'État. — Petit volume in-12 de 72 pages. — Prix : 1 fr. 50 c. — Chez Gauthier-Villars.

SUR L'ÉOSINE.

Par M. A.-W. Hofmann.

Il y a quelque temps, notre ami le docteur Martius attira notre attention sur une belle matière colorante rouge introduite dans le commerce depuis l'été dernier et dont la teinte rappelle celle de la rosaniline, mais tire un peu plus sur le grenat.

Le docteur Martius eut la bonté de nous en confier un échantillon pour l'examiner, et nous lui en exprimons tous nos remercîments.

Ce corps fut d'abord désigné sous le nom de *nouveau rouge écarlate* (neues Scharlachroth) plus tard nous apprimes du docteur Martius qu'il portait aussi dans le commerce le nom d'*éosine*. Jusqu'ici les industries tinctoriales ne s'étaient guère distinguées dans la dénomination de leurs produits, mais cette fois le nom d'éosine (de εως, aurore) est réellement bien trouvé.

La substance que nous avons eue entre les mains est une poudre rouge brun présentant ça et là des surfaces à reflet métallique vert. Ce corps est soluble dans l'eau et dans l'alcool, et la fluorescence de sa solution étendue nous rappela d'une manière frappante celle que présente le rouge de Magdala, couleur de naphtaline que nous avons étudiée il y a quelques années et que nous avons trouvée étroitement liée à la rosaniline. L'évaporation des solutions d'éosine produisait aussi le reflet vert métallique si caractéristique des couleurs dérivées du goudron de houille. Mais quelques recherches suffirent à éloigner cette idée que l'on avait affaire à une couleur de naphtaline d'une constitution analogue à celle du rouge de Magdala, et formée par la combinaison de la naphtylamine avec d'autres amines.

L'éosine ne contient pas d'azote. Lorsqu'on la chauffe elle laisse dégager des torrents d'acide bromhydrique, et il reste du charbon mélangé de bromure de potassium.

Il était tout d'abord intéressant d'avoir quelques données sur le groupe auquel cette nouvelle couleur pouvait appartenir.

Dans ce but on la soumit à la distillation sur de la poudre de zinc et l'on obtint ainsi une grande quantité de benzine.

Lorsqu'on verse un acide dans la solution aqueuse du sel de potasse qui constitue cette matière colorante, on obtient un précipité rouge brique qui ne présente pas trace de structure cristalline. Ce corps, qui est évidemment l'acide du sel, se dissout dans l'alcool et l'éther, mais ces solutions ne cristallisent pas. Il se dissout aussi, quoique en faible proportion, dans l'acide acétique cristallisable, et cette solution peut fournir des cristaux. En faisant cristalliser plusieurs fois par refroidissement cette solution acétique saturée à chaud, on obtint des prismes assez nets, ne présentant qu'une faible coloration jaune et qui, desséchés à 100 degrés, avaient une composition correspondant à la formule

$$C^{20}H^{8}Br^{4}O^{5}$$

Cette formule est complétement confirmée par l'analyse d'un beau sel de baryum que l'on obtint en traitant l'acide amorphe par le carbonate de baryte. Ces cristaux bien nets, peu solubles et présentant un éclat vert doré ont pour composition :

$$C^{20}H^{6}Br^{4}BaO^{5}$$

Le sel d'argent s'obtient en précipitant par le nitrate d'argent la solution du sel ammoniacal de l'acide colorant; c'est une poudre amorphe, rouge sombre.

Tous les essais faits en vue de l'obtenir à l'état cristallisé sont restés sans résultat. Cependant l'analyse, tout en n'étant qu'approchée, ne permet pas de douter que ce sel n'ait pour formule :

$$C^{20}H^{6}Br^{4}Ag^{2}O^{5}$$

Il est donc à peu près certain que nous somme là en présence d'un des membres de ce remarquable groupe de composés que M. Bæyer a fait connaître il y a quelque temps (1). La

(1) Bæyer. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 658.

formule donnée plus haut comme représentant l'acide libre est celle de la fluorescine quadribromée, c'est-à-dire du dérivé bromé d'un corps que M. Bæyer a obtenu en faisant fondre la résorcine avec l'anhydride phtalique, et cette manière de voir s'accorde parfaitement avec les phénomènes de fluorescence que présente l'éosine (1).

Nous indiquerons d'abord quelques recherches entreprises dans le but de confirmer expérimentalement cette interprétation.

Le sel de potasse se décolore rapidement sous l'influence de l'amalgame de sodium et en général des agents réducteurs. Mais le produit de cette réduction n'est pas simple, car il se produit non-seulement une addition d'hydrogène, mais encore une substitution de l'hydrogène à une partie du brome. La substance précipitée par les acides de la solution alcaline ainsi obtenue ne put être amenée à cristallisation, et c'est pourquoi nous n'en avons pas poussé plus loin l'examen.

Si l'on additionne de potasse la solution rouge foncé du sel de potasse et que l'on chauffe ensuite, la couleur passe au noir violet, au noir verdâtre et enfin au noir brun. Lorsque après une longue ébullition on acidifie la liqueur, il s'en précipite un corps jaune brunâtre qui ne contient plus l'acide primitif. N'ayant pu l'obtenir à l'état cristallisé, nous ne l'avons pas non plus étudié plus longuement. La liqueur acide séparée par filtration de ce précipité cède au contraire à l'éther une substance cristallisable. Le résidu sirupeux laissé par l'évaporation de l'éther se prend au bout de quelque temps en une masse cristalline fibreuse. En faisant cristalliser cette masse plusieurs fois dans l'eau, nous avons obtenu de belles aiguilles ayant un point de fusion constant de 92-93 degrés. Cette substance a une odeur rappelant de loin celle du phénol. Elle est soluble dans l'ammoniaque et la soude et est précipitée de nouveau de ces solutions par les acides. Elle donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge sale. L'analyse de cette substance (dosage du carbone, de l'hydrogène et du brome) nous a conduit à la formule :

$$C^6H^4Br^2O^2$$

qui représente la résorcine bibromée. C'est probablement un nouveau composé, du moins nous n'avons pu trouver aucune donnée le concernant.

Si l'éosine était, comme ces recherches tendaient à le faire croire, la phtaléine de la résorcine bibromée, il devait y avoir de l'acide phtalique dans la matière brune amorphe précipitée de la solution alcaline de l'acide colorant. Soumise à l'ébullition avec l'acide nitrique ordinaire, cette matière amorphe est rapidement attaquée; elle dégage une odeur rappelant celle de la chloropicrine et la totalité de la masse se dissout, à l'exception d'une très-petite quantité de matière résineuse.

La solution filtrée à chaud laisse déposer par refroidissement des flocons blancs verdâtres. Si on agite avec de l'éther ces flocons et le liquide qui les contient, on reconnaît facilement dans le résidu cristallin de l'évaporation de la solution éthérée la présence d différents corps. Nous n'avons cependant pas réussi à extraire d'acide phtalique de ce mélange, mais nous en avons retiré un corps présentant toutes les propriétés de l'acide nitrophtalique, ce qui en fin de compte revient au même. La composition de cet acide doit cependant être vérifiée par l'analyse.

D'après ces données, il ne paraissait pas douteux que la matière colorante rouge connue dans le commerce sous le nom d'éosine, ne fût réellement la phtaléine de la résorcine bibromée, et c'est pourquoi nous n'avons pas poussé plus loin les essais de dédoublement par l'acide chlorhydrique, essais qui, d'après ce que nous avons pu voir, nous auraient peut-être conduit plus rapidement au but. La matière colorante est décomposée par l'acide chlorhydrique à une température de 150 degrés.

Pour compléter ces recherches analytiques, il fallait faire la synthèse de l'éosine par un procédé reposant sur les résultats obtenus. Cela nous parut d'autant plus nécessaire que la résorcine possède deux isomères. La synthèse pouvait être faite par l'action du brome sur la fluorescine :

---

(1) Dans une note de sa correspondance du 11 décembre 1874, M. Gnehm a déjà fait remarquer que l'éosine paraissait se rattacher aux matières colorantes de M. Bæyer.

$$C^{20}H^{12}O^5 + 4BrBr = C^{20}H^8Br^4O^5 + 4HBr$$

ou par l'action de l'anhydride phtalique sur la résorcine bibromée :

$$2C^6H^4Br^2O^2 + C^8H^4O^3 = C^{20}H^8Br^4O^5 + 2H^2O.$$

Le premier parut en tous cas le plus simple, et pour le mettre à exécution nous préparâmes de la fluorescine par la méthode de M. Baeyer. Nous n'avions pas encore eu entre les mains cette substance ni celles du même groupe et nous avons été frappés de la facilité et de la netteté avec laquelle s'accomplissent les réactions qui leur donnent naissance. Il n'y a rien d'étonnant que l'industrie n'ait pas hésité à s'emparer immédiatement de ces nouveaux produits.

Nous n'avions à notre disposition qu'une petite quantité de résorcine et d'acide phtalique, mais cela fut suffisant pour obtenir en quelques heures une quantité assez notable de fluorescine présentant toutes les propriétés indiquées par M. Baeyer. Si on ajoute à une solution de fluorescine dans l'acide acétique cristallisable quelques gouttes de brome, ce corps est fixé immédiatement. L'eau précipite alors de cette liqueur une substance rougeâtre qui se dissout dans l'ammoniaque et la lessive de soude étendue avec la belle couleur rouge grenat caractéristique de l'éosine. En ajoutant une grande quantité d'eau, on observe les phénomènes de fluorescence que présente l'éosine et quelquefois la teinte rose caractéristique de la fluorescine non bromée. La solution du précipité rougeâtre dans l'acide acétique bouillant a donné par refroidissement les mêmes prismes jaunâtres que l'on avait obtenus au moyen du produit commercial.

Nous ne pouvons terminer cette communication sans adresser ici nos remercîments à un jeune chimiste très-distingué, M. Julius Uppenkamp, préparateur de notre laboratoire, pour les services qu'il nous a rendus dans le cours de ces recherches.

Note sur la mésidine.

Par M. A.-W. Hofmann.

La préparation, dans notre laboratoire, de grandes quantités de mésidine nous a permis de résoudre une question soulevée par nos recherches précédentes.

Dans un travail publié il y a plusieurs années sur la synthèse des monamines aromatiques par une transposition des atomes dans leur molécule (1), nous avons décrit sous le nom de cumidine une base ayant pour composition :

$$C^9H^{13}Az = \left\{ \begin{matrix} C^9H^{11} \\ H^2 \end{matrix} \right\} Az$$

et qui se produit en quantité assez notable par l'action de la chaleur sur l'iodure de triméthylphényl-ammonium :

$$C^6H^5(CH^3)^3AzI = \left[C^6H^2,(CH^3)^3\right]H^2Az.HI$$

Nous avions à cette époque émis l'idée que ce corps devait être identique à la monamine primaire obtenue au moyen du mésitylène par l'introduction des groupes AzO^2, puis AzH^2. Cette monamine n'avait alors été préparée qu'en quantité très-minime, de sorte qu'on n'avait pu déterminer son point d'ébullition. Cette détermination a été faite depuis, d'une part par M. Ladenburg (226-227 degrés), de l'autre par MM. Ledoux et Biederman (227 degrés), et il s'est trouvé que le point d'ébullition de la mésidine coïncide avec celui de la base appelée par nous cumidine (225-226 degrés). L'odeur caractéristique des deux corps obtenus par des procédés si différents ne laisse d'ailleurs aucun doute sur leur identité.

Nous ajouterons que la mésidine, tout comme la cumidine obtenue par la méthylisation de l'aniline (2), ne donne, sous l'influence du bichlorure de mercure aucune trace de coloration

(1) Voir *Moniteur scientifique*, février 1873, livr. 374, p. 128.
(2) *Moniteur scientifique*, février 1873, livr. 374, p. 134.

rouge. Il se forme au contraire une substance d'un beau rouge cramoisi dès qu'on chauffe avec du sublimé corrosif un mélange de mésidine et d'aniline pure.

La formation de ces matières colorantes ainsi que de celle qui se produit lorsqu'on chauffe avec un oxydant un mélange de xylidine et d'aniline (1), a été souvent dans ces dernières années l'objet de nos recherches. On pouvait supposer que, dans ce cas, il se formait des homologues de la rosaniline, que la xylidine donnait naissance à une matière colorante ayant pour formule :

$$C^{22}H^{23}Az^{3},H^{2}O$$

et la cumidine au corps :

$$C^{24}H^{27}Az^{3},H^{2}O$$

Cependant les matières colorantes rouges dérivées de la xylidine et de la cumidine sont excessivement semblables à la rosaniline, tant par leurs propriétés que par leur composition.

Quelques analyses du dérivé de la cumidine faites par M. Nietzki ont donné presque exactement la composition de la rosaniline, et nous sommes porté à admettre que dans l'oxydation d'amines plus riches en carbone que la toluidine un ou plusieurs groupes méthyliques se trouvent brûlés, de sorte que c'est toujours la même matière colorante qui se produit.

D'autre part les formules de ces membres élevés de la série diffèrent si peu entre elles que la démonstration de leur identité présente de grandes difficultés, et l'on doit peut-être considérer la question comme non encore résolue.

Nous ferons remarquer en terminant que nous avons examiné également les phénylamines quadri et quintiméthylées :

$$\left[C^{6}H(CH^{3})^{4}\right]H^{2}Az \text{ et } \left[C^{6}(CH^{3})^{5}\right]H^{2}Az.$$

et qu'en présence de l'aniline nous avons également obtenu avec ces corps des matières colorantes rouges.

SUR LA CONSTITUTION CHIMIQUE DU CHLORURE DE CHAUX.

Par W. Wolters (2).

Traduit de l'allemand pour le *Moniteur scientifique* par M. Charles Baye.

On sait que le mercure forme de l'oxychloride avec l'acide hypochloreux et du chlorure (3) avec le chlore; toutefois il ne sera pas facile de reconnaître l'oxychloride à sa couleur jaune, s'il n'y a que de faibles quantités d'acide hypochloreux, en présence de beaucoup de chlore; on agite alors avec le métal, on ajoute de l'acide chlorhydrique, on filtre et l'on verse du chlorure d'étain dans la liqueur filtrée, pour réduire le mercure qui vient ainsi révéler la présence de l'acide hypochloreux dans le mélange (4).

Les dosages ont été exécutés comme il suit :

La solution d'acide oxalique transforme l'oxyde de mercure, libre ou combiné avec le chloride ($Hg\,Cl^{2}$ ou *Hg Cl*) (5) en oxalate. Les oxychlorides à grands cristaux exigent beaucoup de temps pour cette transformation ; mais elle est facile et rapide, lorsque l'on fait usage des oxychlorides fraîchement préparés par l'agitation du mercure avec l'acide hypochloreux.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 379.

(2) D'après la dissertation inaugurale (Leipzig, 1874) adressée par l'auteur au *Dingler's Polytechnisches Journal*.

(3) Nous dirons *chlorure* et *chloride* pour *protochlorure* et *deutochlorure*, *oxydule* et *oxyde* pour *protoxyde* et *deutoxyde*, parce que ces expressions offrent l'avantage d'une plus grande brièveté. (*Note du traducteur.*)

(4) *Moniteur scientifique*, février 1874, p. 109.

(5) Les caractères droits indiquent la notation ancienne, les caractères penchés la notation nouvelle.

La combinaison qui prend naissance, presque insoluble dans une solution étendue d'acide oxalique, est soluble au contraire dans une solution concentrée de cet acide. Les combinaisons du chlore et du mercure ne sont pas modifiées par l'acide oxalique.

Pour doser l'acide hypochloreux, d'après cette réaction, dans un mélange qui contient cet acide et du chlore, on agite avec du mercure jusqu'à ce que l'odeur soit disparue; on ajoute alors de la dissolution d'acide oxalique, jusqu'à ce qu'il y en ait un petit excès; on laisse reposer quelques minutes en agitant fréquemment, on étend d'eau et l'on filtre; on lave le résidu; on le traite par l'acide chlorhydrique étendu, et dans la liqueur on dose l'acide oxalique par la solution de caméléon. Faut-il doser aussi tout le chlore du mélange, on peut, dans une seconde portion, après avoir décomposé l'acide hypochloreux par l'ammoniaque, précipiter tout le chlore à l'état de chlorure d'argent et le doser en cet état. Il faut alors du chlore total retrancher la quantité de ce métalloïde qui entrait primitivement dans la composition de l'acide hypochloreux, c'est-à-dire deux atomes de chlore par chaque molécule d'acide oxalique, et alors seulement considérer le reste comme du chlore libre.

La plupart des dosages ont été exécutés par la méthode suivante :

La dissolution d'acide hypochloreux et de chlore a été vivement agitée pendant plusieurs minutes avec du mercure, puis on a ajouté de l'acide chlorhydrique, et l'on a filtré sans agiter davantage; dans la liqueur filtrée on a précipité le mercure à l'état de chlorure à l'aide d'un sel de protoxyde de fer et de potasse, et on l'a dosé en cet état de la manière ordinaire. Le mélange de mercure et de chlorure de ce métal, restant après l'addition d'acide chlorhydrique, a été traité par une solution de sulfure de potassium qui a décomposé le chlorure, acidulé par l'acide chlorhydrique et filtré, puis le chlore a été précipité à l'aide d'une solution d'argent et pesé. Une molécule du chlorure de mercure ainsi dosé correspond à une molécule d'acide hypochloreux (HClO ou HO,ClO) et une molécule de chlorure d'argent à un atome de chlore.

On a cherché à élucider la constitution du chlorure de chaux, en étudiant les produits de la réaction des acides; cependant les assertions émises à ce sujet diffèrent tellement entre elles que l'on ignore encore quels sont les corps produits par ces réactions. On n'est d'accord que sur un point : le chlorure de chaux arrosé avec un excès d'acides forts dégage du chlore et pas d'acide hypochloreux (1). Souvent les produits de décomposition du chlorure de chaux n'ont été étudiés qu'au point de vue qualitatif, bien qu'il soit difficile de reconnaître une grande quantité d'acide hypochloreux, en présence du chlore, surtout d'une grande quantité de cet élément, sans recourir à la réaction du mercure. L'auteur a donc espéré obtenir quelques éclaircissements par la méthode quantitative et a commencé par répéter les essais qui ont été faits souvent : mélanger une solution de chlorure de chaux avec de petites quantités d'acides forts et soumettre à la distillation.

On a filtré le chlorure de chaux; dans la solution claire on a titré le chlore actif au moyen du sel de fer, et l'on a versé, dans des volumes connus de cette dissolution, des acides étendus en quantité suffisante pour décomposer l'hypochlorite de chaux qui aurait pu s'y trouver. La chaux libre existant dans la dissolution empêchait que l'acide ne fût en excès. Les dissolutions furent distillées, jusqu'à ce qu'un quart du liquide fût passé, et les liquides distillés ont été essayés par l'acide oxalique (première méthode); deux échantillons) II et III) l'ont été par le sulfure de potassium (deuxième méthode). On a ainsi trouvé dans le liquide distillé avec

	I		II		III	
L'acide sulfurique......	0.615 AgCl	0.084 C^2O^3	0.678 HgCl	0.406 AgCl	0.524 HgCl	0.213 AgCl
— phosphorique...	0.703 —	0.126 —	0.876 —	0.365 —	0.623 —	0.209 —
— nitrique.......	0.684 —	0.079 —	0.425 —	0.377 —	0.716 —	0.455 —
— carbonique.....	0.774 —	0.168 —	.....	.....	.....	.....

Pour une molécule d'acide hypochloreux (HClO ou HO,ClO), il y a donc dans le liquide distillé avec

(1) *Moniteur scientifique*, avril 1874, p. 349.

L'acide sulfurique	0.83	0.98	et	0.65	atome de chlore.
— phosphorique	0.39	0.68		0.55	—
— nitrique	1.17	1.45		1.04	—
— carbonique	0.15	....		....	

Ces réactions de la solution de chlorure de chaux ne peuvent s'expliquer suffisamment par les formules :

$$CaOCl^2 + H^2SO^4 = CaSO^4 + Cl^2 + H^2O$$
$$\left(CaOCl + HO,SO^3 = CaO,SO^3 + Cl + HO\right)$$

et

$$Ca(OCl)^2 + H^2SO^4 = CaSO^4 + Cl^2O \ H_2O$$
$$\left(CaO,ClO + HO,SO^3 = CaO,SO^3 + ClO + HO\right)$$

car l'hypothèse même de la présence simultanée de $CaOCl^2$ et de $Ca(OCl)^2$ dans la solution de chlorure de chaux ne justifie pas les différences surprenantes des proportions d'acide hypochloreux et de chlore du liquide distillé, car on avait pris pour les divers essais de petites quantités de la même solution de chlorure de chaux. Il faut donc admettre qu'il se produit aussi d'autres réactions secondaires, telles par exemple que celles du chlore sur le sulfate, sur le phosphate de chaux, etc., expliquées dans les traités de chimie, par les formules suivantes :

$$2CaSO^4 + 2Cl^2 + H^2O = Ca(HSO^4)^2 + CaCl^2 + Cl^2O$$
$$\left(2(CaO,SO^3) + 2Cl + HO = \left[CaO,SO^3 + HO,SO^3\right] + CaCl \quad ClO\right)$$

et

$$CaCO^3 + 2Cl^2 = CaCl^2 + CO^2 = Cl^2O$$
$$\left(CaO,CO^2 + 2Cl = CaCl + CO^2 = ClO\right)$$

Pour rechercher si ces réactions peuvent faire connaître l'origine des quantités d'acide hypochloreux trouvées dans les essais précédents, on a mis en présence du sulfate de chaux, du carbonate de chaux, etc., et de l'eau de chlore fraîchement préparée, et l'on a distillé un quart du liquide. On a toujours obtenu ainsi un mélange de chlore et d'acide hypochloreux, où souvent c'était ce dernier qui prédominait.

Le liquide distillé en présence du :

Phosphate de chaux contenait, pour 1 molécule de HClO	0.29 atomes de chlore.
Sulfate — — —	0.40 et 0.34 atomes de chlore.
Carbonate — — —	0.19 atomes de chlore.

Indépendamment de cette réaction énergique sur les sels en question, le chlore peut encore en exercer une autre sur $CaOCl^2$ et sur $Ca(OCl^2)$; de plus la réaction connue de l'acide hypochloreux sur $Ca(OCl)^2$ peut donner naissance à du chlorate de chaux, ce qui modifie les produits de la décomposition du chlorure de chaux par les acides. La formation des chlorates par l'acide hypochloreux est assez lente en présence des combinaisons calcaires, elle est beaucoup plus rapide, en présence des sels alcalins, comme on l'a observé dans des expériences relatives à la production de l'acide chlorique.

On a donc également obtenu un mélange de chlore et d'acide hypochloreux dans la distillation d'un hypochlorite alcalin avec un peu d'acide sulfurique étendu.

On sait que le chlore réagit à chaud sur les hydrates alcalins et alcalins terreux, en donnant naissance au chlorate, conformément à la formule suivante :

$$3(KClO) = 2(KCl) + KClO^3$$

ou

$$3(KO,ClO) = 2(KCl) + KO,ClO^5$$

Cependant il se forme aussi du chlorate, à la température ordinaire, dans les solutions concentrées, lorsque le chlore est en excès. Le chlore agit alors en vertu de la réaction :

$$CaOCl^2 + Cl^2 = CaCl^2 + Cl^2O$$

ou

$$CaOCl + Cl = CaCl + ClO$$

puis l'oxygène de l'acide hypochloreux oxyde l'hypochlorite de chaux. Lorsque l'on considère ces différences des produits de la décomposition du chlorure de chaux, il est facile d'expliquer le résultat de la distillation avec les acides étendus; n'obtenir alors que du chlore ou de l'acide hypochloreux serait chose surprenante.

Ces essais par distillation ne peuvent donc fournir aucun renseignement sur la constitution du chlorure de chaux. On s'avisa donc de rechercher si le chlorure de chaux, sous l'influence de la chaleur, peut se décomposer en chaux et en chlore; on distilla, à cet effet, une dissolution de chlorure de chaux, sans addition d'acide. Le liquide distillé contenait du chlore et une très-petite quantité d'acide chloreux qui colorait en vert le liquide distillé; on le décela par la réaction de l'indigo, après avoir au préalable traité le liquide par l'acide arsénieux. La quantité de chlore était d'autant plus grande que la solution de chlorure de chaux était plus concentrée. Le liquide qui passait au commencement de la distillation était encore presque incolore, mais il donnait déjà une forte réaction avec l'argent; peu à peu cependant il distilla un liquide qui présentait la coloration de l'eau de chlore saturée. Toutes les solutions filtrées et concentrées de chlorure de chaux présentent cette coloration verte, qui provient vraisemblablement de l'acide chloreux libre et non du chlore libre, car les solutions ne dégagent qu'une faible odeur. La couleur du liquide distillé paraît bientôt à la lumière; la solution filtrée de chlorure de chaux reste verte, même lorsqu'on la conserve longtemps.

On a récemment attribué à un perchlorure de calcium la couleur rouge que présentent certaines combinaisons de chlorure de chaux; l'auteur ne l'a observée qu'en chauffant des solutions de chlorure de chaux qui n'avaient pas été filtrées; dans les solutions filtrées, cette coloration est produite par un peu de perchlorure de fer.

En distillant, sans addition d'acide, des solutions de chlorure de chaux qui avaient été quelque temps en contact avec un excès d'alcali, on n'a obtenu que de l'eau; mais lorsqu'il y avait excès de chlore, la plus grande partie de ce corps distillait dès le commencement; cependant on pouvait encore déceler la présence du chlore dans le dernier sixième du liquide soumis à la distillation. On le retrouvait dans le dernier dixième du résidu de la distillation de l'eau de chlore.

Cette différence de propriétés des dissolutions de chlorure de chaux et des composés analogues alcalins inspira l'idée de rechercher si l'acide carbonique agit sur le chlorure de chaux chimiquement pur. On introduisit de l'acide carbonique dans la dissolution d'un produit alcalin de ce genre, pendant qu'on la soumettait à la distillation. Le liquide distillé était une dissolution d'acide hypochloreux et de chlore, mais beaucoup plus étendue que celle provenant d'une solution de chlorure de chaux de même force. Cette différence d'action de l'acide carbonique sur ces combinaisons chlorées de la chaux et des alcalis se manifesta également, lorsque dans leurs dissolutions, au même degré de concentration et dans des vases ouverts, on fit passer un courant d'acide carbonique de même force. La solution de chlorure de chaux répandit une odeur beaucoup plus forte et le papier de tournesol tenu au-dessus d'elle se décolora beaucoup plus rapidement que celui qui s'était maintenu au-dessus de l'autre solution. Si cette différence provient de ce que le chlorure de chaux est $CaOCl^2$ ($CaO\dot{C}l$) et le composé de l'alcali $KaOCl$ (KO, ClO), il est vraisemblable que l'acide hypochloreux n'est pas aussi faible qu'on l'admet, et qu'il chasse l'acide carbonique. Cette conclusion n'est pas facile à vérifier, parce qu'il est impossible d'obtenir l'acide carbonique exempt de chlore, et que ce dernier chasse aussi l'acide carbonique de ses combinaisons; cependant une dissolution assez concentrée d'acide hypochloreux, obtenue par distillation d'un liquide que l'on avait préparé en agitant de l'oxyde de mercure au maximum, du chlore gazeux et un peu d'eau, dégagea en abondance de l'acide carbonique de la dissolution d'un carbonate alcalin, tandis qu'une solution saturée de chlore ne fit que perler légèrement le liquide.

Si donc l'acide hypochloreux chasse l'acide carbonique de ses combinaisons, il sera aussi en état de mettre en liberté le chlore de la combinaison $CaOCl^2$, d'après la formule

$$CaOCl^2 + Cl^2O = Ca(OCl)^2 + Cl^2$$

ou

$$CaOCl + ClO = CaO,ClO + Cl$$

Vérifier cette réaction, ce serait apporter un argument en faveur de l'existence de la combinaison $CaOCl^2$ dans le chlorure de chaux.

Agiter séparément avec du mercure un volume connu d'acide hypochloreux et un volume également connu de chlorure de chaux saturé de chlore, puis mélanger des quantités d'acide hypochloreux et de chlorure de chaux identiques aux précédentes, et agiter le mélange avec le même métal, doser ensuite de part et d'autre le mercure au maximum et le mercure au minimum, tel est le moyen de décider si la dissolution de chlorure de chaux contient $CaOCl^2$ (*CaOCl*) ou $Ca(OCl)^2$ (*CaO, ClO*); car l'acide hypochloreux mettra en liberté le chlore de la première combinaison et transformera la seconde en chlorate de chaux, par élévation de température ou forte concentration.

Avant d'exécuter ces opérations, on a titré les deux dissolutions, afin de prendre moins d'acide hypochloreux qu'il n'en fallait pour décomposer la combinaison $CaOCl^2$ (*CaOCl*) et d'éviter la formation de chlorate de chaux. 30 centimètres cubes d'acide hypochloreux et 15 centimètres cubes d'une dissolution de chlorure de chaux saturée de chlore furent agités isolément avec du mercure, puis réunis. On mélangea ensuite une nouvelle quantité de ces deux liquides et on les agita avec du mercure. Le premier essai donna $0^{gr}.255$ $HgCl$ (Hg^2Cl) et $0^{gr}.386$ $AgCl$, correspondant à $0^{gr}.0955$ de chlore et à $0^{gr}.0568$ d'acide hypochloreux; le second essai $0^{gr}.178$ $HgCl$ et $0^{gr}.476$ $AgCl$, correspondant à $0^{gr}.1178$ de chlore et $0^{gr}.0396$ $HClO$ (*HO, ClO*).

Une molécule d'acide hypochloreux, réagissant sur deux atomes de mercure, forme une molécule d'oxyde et une molécule de chloride; une molécule de la combinaison $CaOCl^2$ transforme un atome de mercure en oxyde; de plus l'acide hypochloreux et la combinaison active du chlorure de chaux réagissent d'après la formule :

$$CaOCl^2 + Cl^2O = Ca(OCl)^2 + Cl^2$$

ou

$$CaOCl + ClO = CaO, ClO + Cl$$

et une molécule d'hypochlorite de chaux transforme deux atomes de mercure en oxyde; la différence entre les poids des quantités de chlorure de mercure obtenues et la différence entre les poids de chlorure d'argent doivent donc présenter le même rapport entre elles que le poids moléculaire du chlorure de mercure 235,5 et le double du poids moléculaire du chlorure d'argent 287.

La différence de poids des deux parties de chlorure de mercure fut de $0^{gr}.077$, celle du chlorure d'argent de $0^{gr}.090$; ces deux nombres sont entre eux dans le rapport de 235,5 à 272 8, ce qui concorde bien suffisamment avec les différences exigées pour prouver l'existence de la combinaison $CaOCl^2$. La quantité d'acide chlorique existant dans les dissolutions était tout à fait insignifiante. L'acide chlorique, s'il s'était formé, aurait trahi sa présence par les différences de poids des éléments dosés, car le seul corps dont la formation eût pu être l'origine de la naissance de l'acide chlorique était le chlore, et les éléments de la transformation du mercure en combinaison oxygénée n'existaient pas.

Cette réaction de l'acide hypochloreux sur le chlorure de chaux, avec formation d'hypochlorite de chaux et de chlore, prouve que le chlorure de chaux et la solution de chlorure de chaux renferment la combinaison $CaOCl^2$ (*CaOCl*). Il restait encore à rechercher si, dans la solution aqueuse, la combinaison $CaOCl^2$ ne se transforme pas peu à peu en chlorure de calcium et en hypochlorite de chaux, et, dans ce cas, quelle était la rapidité de cette transformation, et quelle influence les corps étrangers pouvaient exercer sur elle.

Pour répondre à ces questions, on traita de la manière suivante 100 centimètres cubes d'une solution de chlorure de chaux qui contenait par litre $20^{gr}.5$ de calcium, $26^{gr}.6$ de chlore actif (dosé par le sel de fer) et $32^{gr}.4$ de chlore total. Dans la première partie de la liqueur, on introduisit de l'acide carbonique jusqu'à cessation de toute réaction, constatée par filtration d'une petite quantité du liquide et essai de la liqueur filtrée au moyen de l'acide carbonique. La seconde partie ne fut traitée que peu de temps par l'acide carbonique; on l'agita fréquemment pendant trois heures, puis alors seulement on la satura par l'acide carbonique. Une troisième partie fut mélangée d'un peu de sulfate de soude, puis on introduisit de l'acide carbonique, comme dans le premier essai. Une quatrième partie de la solution fut

mélangée d'un peu de sulfate de chaux et agitée pendant huit heures, à de fréquentes reprises; on filtra ensuite et l'on traita la liqueur filtrée par l'acide carbonique, jusqu'à cessation de la réaction. On filtra le carbonate de chaux formé pendant ces essais, on chauffa la liqueur filtrée pour précipiter les derniers restes de carbonate de chaux tenus en suspension par l'excès d'acide carbonique, et l'on pesa le tout.

Le premier essai donna	$1^{gr}.480$	et	$1^{gr}.510$	de $CaCO^3$	(CaO, CO^2)
Le deuxième	— $1^{gr}.010$		$1^{gr}.165$	—	—
Le troisième	— $0^{gr}.982$		$1^{gr}.045$	—	—
Le quatrième	— $0^{gr}.653$		$0^{gr}.614$	—	—

L'essai fait avec le sulfate de chaux n'a donc donné qu'une quantité de carbonate très-peu supérieure à celle qui correspondait à la quantité de chaux vive primitive.

Une solution de chlorure de chaux fraîchement préparée et filtrée fut mélangée d'eau de chlore en léger excès. Une partie de la dissolution fut traitée pendant quelque temps par l'acide carbonique, puis on filtra la moitié de ce liquide. Cette liqueur filtrée, lorsqu'on y introduisit de l'acide carbonique, donna une nouvelle précipitation de carbonate de chaux. L'autre moitié fut filtrée plusieurs heures plus tard; il fut impossible d'y faire naître un précipité par l'acide carbonique. Deux autres parties de la même solution du chlorure de chaux furent mélangées, l'une de carbonate, l'autre de sulfate de chaux; au bout de huit heures, les liqueurs filtrées ne précipitaient plus par l'acide carbonique.

Une solution de chlorure de chaux, saturée de chlore, fut divisée en trois parties égales. Dans la première partie, on fit passer un courant d'acide carbonique immédiatement après avoir préparé la solution, et l'on fit dégager l'acide carbonique du carbonate de chaux dans l'appareil de Scheibler. La seconde partie de la solution fut traitée de la même manière vingt-quatre heures plus tard. La troisième partie fut mélangée de sulfate de chaux, abandonnée au repos pendant vingt-quatre heures et filtrée, puis on y fit passer un courant d'acide carbonique. Le premier essai donna 68 centimètres cubes et le second 51 centimètres cubes d'acide carbonique; dans le troisième, il ne s'était pas formé de carbonate de chaux.

Le sulfate et le phosphate de soude produisirent le même effet que le sulfate de chaux dans des solutions de chlorure de chaux saturées de chlore.

Pour vérifier si le chlore exerce une action considérable, on mélangea parties égales d'une solution filtrée de chlorure de chaux, fraîchement préparée, avec des quantités égales de carbonate de chaux, et dans l'une des deux portions on ajouta encore de l'eau de chlore jusqu'à saturation de la chaux vive; au bout de vingt-quatre heures, la seconde portion fut traitée par le chlore en quantité égale à l'eau de chlore et filtrée. Le liquide séparé par filtration de la seconde portion donna du carbonate de chaux; lorsqu'on y fit passer de l'acide carbonique, le liquide séparé de la première portion n'en donna pas. On n'observa pas, dans ces essais, d'augmentation notable de l'acide chlorique.

Une solution de chlorure de chaux se modifie donc avec le temps; la combinaison facilement attaquable par l'acide carbonique, contenue dans le chlorure de chaux, se transforme en une autre combinaison non attaquable ou difficilement attaquable par cet acide.

Le composé facilement attaquable par l'acide carbonique ne peut être que $CaOCl^2$ (CaO, ClO). Faut-il lui attribuer la formule de structure :

$$Ca \left\{ \begin{matrix} -\,OCl \\ -\,Cl \end{matrix} \right. \qquad \text{ou} \qquad Ca \left\{ \begin{matrix} -\,Cl \\ =\,O \\ -\,Cl \end{matrix} \right.$$

L'auteur ne peut résoudre cette question, mais il admet qu'il y a de l'hypochlorite de chaux dans la solution de chlorure de chaux modifiée (1).

Lorsque l'on fait réagir l'acide carbonique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, etc., sur le chlorure de chaux, la combinaison active $CaOCl^2$ finit par se transformer en $Ca(OCl)^2$.

Quant à la chaux vive contenue dans le chlorure de chaux, l'auteur est partisan de la

(1) *Comptes-rendus de la Société chimique allemande*, 1874, p. 270.

théorie de l'enveloppement, sauf une modification; ce n'est pas seulement le chlorure de calcium qui enveloppe, mais la combinaison $CaOCl^2$ produit aussi cet effet et protége la chaux vive (1).

Des essais que l'on exécute au laboratoire technique du *Carolinum* de Brunswick ont pour objet de décider si des corps pulvérulents peuvent être saturés par des gaz, lorsque leur tendance à former des combinaisons chimiques est considérable et dans quelles conditions cette saturation peut s'accomplir. Ces essais ont déjà prouvé qu'il est relativement facile d'atteindre ce résultat, lorsque le volume de la combinaison qui prend naissance est plus petit que le volume du corps primitif, bien qu'à la fin de la réaction la transformation, même dans ce cas, soit très-lente. Lorsque la combinaison nouvelle est plus volumineuse que le corps primitif, elle s'étend à sa surface et en protége les parties internes contre toute attaque ultérieure et inversement.

Lorsque l'hydrate de chaux se combine avec le chlore, il y a aussi augmentation du volume moléculaire, et il est probable que l'enveloppement de l'hydrate de chaux, qui a lieu alors, est la cause de sa présence dans le chlorure de chaux.

DE L'EMPLOI
DES
HUILES DE HOUILLE DANS LA PRÉPARATION DES ALCALOÏDES.

Par MM. G. Boiraux et E. Léger

(Extrait du *Répertoire de pharmacie de* Eug. Lebaigue).

Dans un rapport fait à l'Académie de médecine sur l'aconitine et la digitaline cristallisées, M. Boudet s'exprimait ainsi :

« En France, vous le savez, les droits sur les alcools, qui étaient déjà considérables avant la guerre, sont devenus énormes, et l'influence de ces droits est telle que la fabrication des alcaloïdes, dont la découverte toute française est une de nos gloires nationales, est devenue la proie de l'étranger et qu'elle disparaîtra bientôt de notre pays s'il n'est porté un prompt remède à cette situation déplorable, soit par une exonération exceptionnelle des droits pour les alcools destinés à la préparation des alcaloïdes, soit par la découverte d'un procédé qui permettra de les obtenir sans employer d'alcool. »

On voit, par ces éloquentes paroles, que ce n'est pas par infériorité scientifique, mais par une impossibilité purement matérielle, que nous ne pouvons soutenir la concurrence de l'étranger. Nous ne pensons pas, comme le désirerait M. Boudet, qu'il soit possible d'enlever en faveur de l'industrie les droits qui pèsent sur l'alcool, droits qui n'existent pas en Allemagne. Dans cet état de choses, pour répondre aux *desiderata* du savant académicien, il ne restait qu'une voie : tourner la difficulté en laissant de côté l'alcool et ses dérivés, en cherchant des procédés nouveaux.

Dans ce travail, nous nous sommes appliqués à trouver des procédés simples et économiques pour la préparation d'un certain nombre d'alcaloïdes et de principes immédiats. Après bien des essais infructueux, nous avons trouvé dans l'emploi des produits distillés de la houille, improprement connus dans le commerce sous le nom de *benzine*, des agents de dissolution qui ne laissent rien à désirer; ces produits dissolvent un grand nombre d'alcaloïdes; ils ont cet avantage immense sur l'alcool d'être sans action sur l'extractif et de donner du premier coup des solutions très-peu colorées, et par conséquent des alcaloïdes presque purs, sans avoir recours aux cristallisations répétées et à l'emploi du charbon animal. Nous allons examiner successivement les divers moyens que nous avons employés; nos procédés sont des plus simples, très-faciles à exécuter, même en opérant sur de petites quantités de substances.

---

(1) *Moniteur scientifique*, décembre 1873, p. 1074.

Les corps qui se dissolvent dans la benzine ne sont pas tous susceptibles de se déposer sous forme de cristaux, par évaporation du véhicule; et, même pour ceux qui jouissent de cette propriété, il y a souvent avantage à les faire passer dans une liqueur acide et à les précipiter ensuite; on sépare ainsi certaines matières grasses et résineuses, et le produit est d'une blancheur parfaite. Un certain nombre d'alcaloïdes, tels que la *strychnine* et la *cinchonine*, sont insolubles ou très-peu solubles; la solubilité de ces corps varie suivant la nature des benzines employées.

Dans la préparation du sulfate de quinine, on emploie exclusivement les huiles lourdes, c'est-à-dire celles qui passent les dernières à la distillation; outre la question d'économie, elles ont un pouvoir dissolvant considérable, bien supérieur aux produits légers. Nous avons cherché ce qui pouvait occasionner cette différence, et nous avons trouvé qu'elle était due uniquement à la présence de l'acide phénique.

Ce fait une fois connu, nous nous sommes demandé si, en additionnant la benzine ordinaire d'acide phénique, nous ne pourrions pas, avec ce véhicule, dissoudre des corps jusque-là rebelles : l'expérience a pleinement confirmé nos prévisions; en ajoutant un vingtième seulement, nous avons pu dissoudre en grande quantité et à froid la strichnine et la cinchonine; la morphine a résisté, mais un procédé nouveau n'offrirait aucun avantage sur celui de Grégory.

Nous avons employé dans nos recherches : 1° les benzines bouillant de 50 degrés à 100 degrés, connues dans le commerce sous le nom de *benzol;* 2° la benzine ordinaire, bouillant de 80 degrés à 120 degrés; 3° la précédente phéniquée, dans les proportions de 5 d'acide pour 95 de benzine. Ces principes posés, nous allons passer à la description des procédés employés pour la préparation de chaque corps en particulier (1).

Nous ne saurions trop recommander de sécher avec le plus grand soin les matières (poudres végétales ou précipités) qui doivent subir l'action de la benzine; c'est une condition de succès très-importante. On comprend en effet que la benzine ne pourra mouiller et, à plus forte raison, dissoudre une substance déjà imprégnée d'eau.

ATROPINE.

L'atropine est certainement un des alcaloïdes dont la préparation offre le plus de difficultés; en effet, cette substance si altérable et, par conséquent, si difficile à manier, peut être détruite par les réactifs énergiques qu'on emploie à son extraction; en effet, si on laisse le contact se prolonger trop longtemps, si les réactifs sont employés en excès, si enfin on opère à une température trop élevée, on arrive, après des manipulations longues et difficiles, à un résultat complétement négatif. C'est afin de mettre nos confrères à l'abri de pareilles déceptions que nous allons décrire notre procédé dans ses moindres détails.

Toutes les parties de la belladone sont très-actives et pourraient, à la rigueur, servir indistinctement à l'extraction de l'atropine. Runge (*Annales de physique et de chimie*, XXVII, p. 32) employait les feuilles et se débarrassait d'une partie de l'extractif au moyen du sous-acétate de plomb, et en dernier ressort faisait cristalliser l'atropine dans l'alcool. Dans ces derniers temps, on a reconnu que les racines étaient beaucoup plus actives que les feuilles, et que, de plus, elles offraient l'avantage de donner beaucoup moins d'extractif. A l'eau et à l'alcool on substitua le chloroforme et l'éther (procédé Rabourdin, *Codex*). M. Lefort, dans un mémoire publié en 1872, démontra que si les racines de belladone sont quelquefois plus riches en atropine que les feuilles, cette richesse va s'affaiblissant avec l'âge, et presque toutes celles qui se trouvent dans le commerce sont dans ce cas. C'est pour remédier à cet inconvénient que M. Lefort préconisa de nouveau l'emploi des feuilles. Dans le procédé que nous allons décrire, nous employons l'extrait aqueux des feuilles sèches; notre dissolvant est le *benzol*. Voici comment nous opérons :

Extrait aqueux de belladone.........	500 grammes.
Lessive des savonniers..............	125 —
Benzol..............................	4 litres.
Eau distillée.......................	Suffisante quantité.

(1) M. Léger a mis sous les yeux de M. Eugène Lebaigue de magnifiques échantillons des produits obtenus au moyen de ses nouveaux dissolvants et des procédés anciens qu'il a modifiés et améliorés.

L'extrait étant placé dans une capsule de porcelaine plongeant dans l'eau froide, on ajoute peu à peu la soude caustique en agitant de façon à bien mélanger l'extrait avec la liqueur alcaline. Aussitôt après cette addition, la matière se liquéfie en s'échauffant; c'est pour éviter cet effet, autant que possible, que nous recommandons de refroidir la capsule. On ajoute enfin de l'eau distillée en quantité suffisante pour donner au mélange la consistance d'un *sirop épais;* on le verse alors par parties dans un flacon de 3 litres de capacité contenant 2 litres de benzol, en ayant soin d'agiter fortement après chaque addition. Quand tout a été introduit, on laisse reposer pendant un quart d'heure; le liquide se sépare en deux couches parfaitement distinctes : à la surface, le benzol chargé d'atropine; au fond, la solution d'extrait. On décante la première couche, puis on verse, comme précédemment, et en prenant les mêmes précautions, la solution d'extrait dans un autre flacon de 3 litres de capacité contenant le reste du benzol. On réunit les deux produits, qui renferment en solution toute l'atropine; on les agite pendant cinq minutes avec le mélange suivant :

Acide sulfurique....................	5 grammes.
Eau distillée.......................	75 —

On laisse déposer, et la liqueur est séparée au moyen d'un entonnoir; on agite une deuxième fois le benzol avec :

Acide sulfurique....................	2 grammes.
Eau distillée.......................	25 —

Les deux solutions aqueuses sont réunies : elles contiennent toute l'atropine à l'état de sulfate. On les introduit dans un flacon de 300 grammes de capacité. On y verse goutte à goutte de la soude caustique jusqu'à cessation de précipité; alors on agite fortement pendant dix minutes avec 100 grammes de benzol bien rectifié. L'atropine que la soude avait mise en liberté passe en grande partie dans le benzol; on décante et l'on agite une seconde fois la liqueur alcaline avec 50 grammes de nouveau benzol. Après ce second traitement, l'atropine a quitté la liqueur alcaline, qui est devenue limpide; on peut faciliter la réaction en plaçant le mélange dans un bain-marie dont la température ne dépasse pas 50 degrés; par ces différents traitements, on arrive à faire passer dans 150 grammes de liquide l'atropine contenue dans 500 grammes d'extrait. On filtre au papier blanc, puis on évapore au bain-marie dans une petite cornue de verre, jusqu'à réduction de moitié; le résidu, versé dans une capsule, ne tarde pas à laisser déposer l'atropine sous forme de longues aiguilles soyeuses parfaitement blanches. Lorsque la cristallisation a lieu sur une large surface, c'est-à-dire si la couche de liquide n'a que quelques millimètres d'épaisseur, on obtient des groupements d'aiguilles en étoiles du plus bel effet.

Notre procédé ainsi décrit, qu'il nous soit permis d'entrer dans certains détails très-importants, qui, placés au milieu de la description des opérations, auraient pu nuire à la clarté de l'exposition.

L'extrait de belladone que nous employons n'est préparé que par simple macération dans l'eau froide. Les feuilles entières sont mises en contact avec l'eau pendant deux jours; on les jette sur un tamis et le résidu est lavé avec de nouvelle eau jusqu'à ce qu'elle passe incolore; la colature passée à la chausse est évaporée à la méthode ordinaire; comme on le voit, nous nous gardons bien d'exprimer la substance et surtout de la traiter par la chaleur, et cela dans le but de dissoudre le moins possible de matières mucilagineuses, qui, dans le traitement de l'extrait par le benzol, formeraient une espèce d'émulsion gélatineuse qui se maintient des mois entiers. Lorsqu'on opérera le mélange d'extrait et de soude caustique, il faudra observer avec le plus grand soin la consistance du mélange, car, si celui-ci était trop épais, le benzol agirait mal sur lui, et s'il était trop liquide, la séparation se ferait difficilement. Nous recommandons de *verser l'extrait dans le benzol* et non celui-ci dans celui-là, comme on serait tenté de le faire; c'est le seul moyen d'éviter ces émulsions dont nous parlions tout à l'heure. Si on a soin de verser l'extrait alcalin par petites portions en se plaçant à une certaine hauteur, de manière à ce qu'il coule en mince filet dans le benzol, on aura écarté complétement la difficulté et assuré le succès de l'opération, car la séparation des deux liquides se fera toujours très-vite et d'une manière complète. Lorsque nous soumettons

l'extrait sodique à un nouveau traitement, nous ne versons pas le benzol sur l'extrait, mais bien l'extrait, comme la première fois, dans le benzol placé dans un autre flacon; dans cette seconde opération, il faut bien se garder de rincer le flacon d'extrait avec un peu d'eau et de la verser dans le benzol : ce serait un moyen infaillible d'émulsionner toute la masse; 40 grammes ajoutés aux doses ci-dessus nous ont donné ce résultat. La quantité de benzol que nous employons pourra paraître excessive si on la compare à la quantité d'atropine contenue dans 500 grammes d'extrait (environ 3 grammes), car, d'après nos propres expériences, 1 gramme d'atropine pure se dissout à froid dans 50 grammes de benzol. Nous agissons ainsi pour deux raisons : la première, c'est la petite quantité de principe actif disséminé dans une masse considérable de matière insoluble; et la seconde, c'est qu'il faut, pour éviter l'émulsion, qu'il y ait un certain rapport entre le volume de la solution extractive et le véhicule extracteur; les doses que nous indiquons nous ont toujours réussi. Du reste, le même benzol peut servir à plusieurs traitements successifs sans avoir besoin d'être rectifié.

L'atropine est, de tous les alcaloïdes, celui qui passe le plus facilement d'un dissolvant dans un autre; ainsi le benzol l'enlève complétement aux liqueurs alcalines et l'eau acidulée lui fait quitter en totalité ce dernier dissolvant; nous aurons l'occasion, dans la suite, de montrer qu'il n'en est pas de même pour plusieurs autres corps.

Ce procédé, qui, au premier abord, paraît compliqué, est cependant d'une rapide exécution, car il ne repose que sur de simples mélanges; à la fin seulement, et encore sur de petites quantités, on fait intervenir l'action de la chaleur; en moins de trois heures nous avons préparé 3 grammes d'atropine parfaitement blanche.

SANTONINE.

Semen-contra entier	1 kilogramme.
Chaux éteinte en poudre	500 grammes.
Eau	10 kilogrammes.

On fait bouillir pendant une demi-heure le semen-contra dans une bassine de cuivre avec 5 litres d'eau et 250 grammes de chaux; on jette le tout sur une toile et l'on exprime fortement; on fait une deuxième décoction avec 3 litres d'eau et 150 grammes de chaux; enfin une troisième, avec 2 litres d'eau et 100 grammes de chaux; après ces trois opérations le semen-contra est épuisé. Le produit des colatures réunies est un liquide fortement coloré en jaune par une résine particulière au semen-contra et rendu trouble par de la chaux en suspension; ce liquide est alors additionné d'acide sulfurique jusqu'à réaction franchement acide; on laisse déposer pendant vingt-quatre heures, et, après ce laps de temps, on recueille le précipité sur un filtre; il se compose de sulfate de chaux et de santonine; après dessiccation, son poids est d'environ 500 grammes. Le précipité calcaire, finement pulvérisé, est introduit dans un matras d'une capacité de 2 litres avec 1 litre de benzine; on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure, jusqu'à la température de 80 degrés environ; de temps en temps on agite le mélange et l'on verse le tout sur un filtre; le marc est lavé par un demi-litre de benzine qu'on a également fait chauffer. La liqueur est colorée en jaune par la résine, on la remet au bain-marie dans le matras avec 20 grammes de noir animal pulvérisé; après quinze minutes elle est complétement décolorée. On enlève l'appareil du feu et on laisse le matras quelque temps dans le bain-marie pour donner au noir animal le temps de se déposer; on verse la liqueur sur un filtre assez grand pour que la filtration s'effectue rapidement, afin d'empêcher la santonine de se déposer sur le filtre; la liqueur abandonne, par le refroidissement, presque toute la santonine en cristaux incolores. Par la concentration des eaux-mères, on obtient le reste du produit; mais il est préférable de conserver la benzine pour des opérations subséquentes.

La chaux éteinte que nous employons est obtenue en faisant déliter la chaux caustique au moyen de l'eau employée en quantité strictement nécessaire pour obtenir l'hydrate CaO, HO. La chaux est le seul alcali qui convienne à cette préparation; la soude et la potasse ont une action tellement énergique, qu'elles dissolvent complétement le semen-contra. La chaux a encore un avantage : elle forme avec l'acide sulfurique un sel insoluble qui, englobant la matière résineuse et la santonine, permet d'obtenir une poudre fine facile à traiter; il faut

employer le semen-contra entier et non en poudre, car celle-ci, sous l'influence de la chaleur, se gonfle et forme un magma dont il est impossible d'obtenir du liquide.

Le repos de vingt-quatre heures que nous recommandons après avoir traité la colature par l'acide sulfurique a pour but de permettre à la santonine de se déposer, car le santoninate de chaux n'est pas instantanément décomposé par les acides; la santonine ne se précipite que peu à peu. On remarque surtout cette particularité lorsqu'elle est mélangée avec la résine. Si l'on dissout de la santonine pure à la température de l'ébullition dans du sucrate de chaux et si l'on sature la liqueur par de l'acide chlorhydrique, on remarque que la précipitation se fait très-lentement; le précipité, séché sur un filtre, se présente en plaques nacrées remarquables par leur légèreté; tels sont les motifs qui nous ont conduits à abandonner nos liqueurs au repos pendant vingt-quatre heures.

La solubilité de la santonine pure dans la benzine est très-faible à froid; mais il n'en est pas de même quand ce corps est mélangé avec la résine jaune; celle-ci augmente considérablement sa solubilité. En voici la preuve : si on distille la solution jaune de santonine obtenue précédemment jusqu'à ce qu'elle soit réduite à 150 grammes, les cristaux seront plusieurs jours à se déposer; mais si on la fait chauffer avec du noir animal, celui-ci s'empare de la résine et on observe alors un fait assez curieux : plus on chauffe, plus il se dépose de santonine, et, lorsque l'on approche de 50 à 60 degrés, le liquide se prend en masse; voilà pourquoi, dans notre procédé, on obtient presque toute la santonine d'un seul coup sans évaporer.

Tout porte à croire, d'après ce qui précède, qu'une partie de la santonine est combinée dans le semen-contra à la résine jaune; nous disons une partie, car, en traitant le semen-contra directement par la benzine, on lui enlève une petite quantité de santonine.

VÉRATRINE ET DELPHINE.

Semences de cévadille pulvérisées...	500	grammes.
Lessive des savonniers.............	160	—
Eau distillée......................	160	—

On humecte la poudre de cévadille avec la lessive des savonniers étendue d'eau. Après deux jours de contact dans un vase fermé, on fait sécher le mélange à l'étuve; on traite ensuite le produit dans un appareil à déplacement par de la benzine bouillante pour obtenir 1 litre et demi de colature; d'autre part, on fait une solution de 5 grammes d'acide tartrique dans 1 litre et demi d'eau; on introduit cette solution dans une cornue tubulée en même temps que la colature de cévadille. On distille au bain de sable jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 500 à 600 grammes d'un liquide presque incolore contenant la vératrine à l'état de tartrate; il est surmonté d'une petite quantité d'huile qui a échappé à l'action de la soude caustique. Après refroidissement, on filtre sur un papier blanc mouillé et la liqueur limpide est précipitée par l'ammoniaque. La vératrine se dépose parfaitement blanche; elle forme un magma très-abondant qui retient beaucoup d'eau; on la fait égoutter sur une toile, puis sécher.

On obtient, par ce procédé, 10 grammes de vératrine pure par kilogramme de semences; en opérant exactement de la même manière avec les semences de staphisaigre, on préparera aussi facilement la delphine.

En humectant la poudre avec la liqueur alcaline, il faut avoir soin de remuer simplemen le mélange avec une spatule de bois et non de le pister dans un mortier; la matière s'agglomérerait et deviendrait excessivement dure en séchant, ce qui nécessiterait une deuxième pulvérisation. Nous recommandons de laisser la masse en contact dans un vase fermé pour empêcher la soude de se carbonater; elle forme ainsi, avec l'huile fixe que renferme la cévadille en grande proportion, un savon insoluble dans la benzine; la soude employée en excès se transforme à l'air en carbonate, sel efflorescent qui facilite la dessiccation de la poudre. La soude caustique n'a pas seulement pour but de se débarrasser de la matière grasse; elle agit encore en séparant la vératrine de sa combinaison dans la cévadille.

La distillation de la colature avec la solution acide est le seul moyen qui permette de faire passer toute la vératrine dans un liquide aqueux; par l'agitation, comme pour l'atropine, on ne l'enlève qu'imparfaitement.

Lorsqu'on distille un mélange de benzine et d'eau, il passe d'abord beaucoup plus de benzine que d'eau; celle-ci ne bout même pas au commencement de l'opération; la benzine seule entre en ébullition; puis, la température s'élevant, la quantité d'eau augmente; on peut admettre en général que si on distille des volumes égaux d'eau et de benzine, la moitié de l'eau restera dans la cornue.

STRYCHNINE ET BRUCINE.

Ces deux alcaloïdes existent dans plusieurs parties de différents strychnos, *noix vomique, fausse angusture, fève Saint-Ignace*, etc. Mais toutes n'en renferment pas des proportions semblables; l'écorce de fausse angusture, par exemple, contient surtout de la brucine, tandis que dans la fève Saint-Ignace la strychnine domine; dans la noix vomique, les deux alcaloïdes se trouvent à peu près dans les mêmes proportions; aussi cette substance est-elle employée le plus ordinairement à leur extraction. Mais comme la fausse angusture nous a donné d'excellents résultats pour la brucine, nous décrirons plus loin un procédé pour l'extraire de cette écorce: donnons d'abord le moyen d'obtenir à la fois les deux alcaloïdes :

Noix vomique râpée	1000
Eau	14000
Acide sulfurique	35

On traite la noix vomique par trois décoctions successives : la première, pendant une heure, avec 6 litres d'eau et 20 grammes d'acide; la deuxième avec 4 litres d'eau et 10 grammes d'acide; la troisième, avec 4 litres d'eau et 5 grammes d'acide pendant une demi-heure chacune; après chaque traitement, le marc est exprimé fortement. Le produit des trois opérations est réduit, par évaporation, à 4 litres et précipité par Q. S. de lait de chaux; le précipité séché est traité à froid dans un appareil à déplacement par Q. S. de benzine phéniquée pour obtenir 500 grammes de colature que l'on introduit dans une cornue avec la solution suivante :

Acide tartrique	15 grammes.
Eau distillée	1000 —

On distille jusqu'à disparition complète de la benzine; il reste dans l'appareil un liquide limpide de 500 grammes environ. C'est une solution aqueuse de tartrate de strychnine et de brucine sur laquelle nage quelquefois un peu de matières grasses et résineuses; on filtre et on précipite par l'ammoniaque; le produit lavé et séché est une poudre blanche qui est un mélange de strychnine et de brucine. Pour les séparer, on met à profit la solubilité de la brucine et l'insolubilité complète de la strychnine dans les benzines légères; à cet effet, on introduit le mélange des deux bases dans un petit matras avec Q. S. de benzol; on chauffe au bain-marie pendant un quart d'heure; on décante sur un filtre; on répète le traitement tant que quelques gouttes évaporées sur un verre de montre donnent un résidu se colorant en rouge par l'acide azotique; deux ou trois traitements suffisent. La solution, évaporée convenablement dans une petite cornue, donnera, par le refroidissement, d'abondants cristaux de brucine.

L'acide sulfurique, dans cette préparation, a non-seulement pour but de faciliter la dissolution des alcaloïdes, mais il permet encore d'obtenir un précipité pulvérulent très-facile à séparer au moyen d'un filtre. Il n'en est pas de même lorsqu'on emploie l'acide chlorhydrique; on obtient, dans ce cas, avec la chaux, un précipité mucilagineux qui rend presque impossible l'écoulement du liquide.

Lorsqu'on veut obtenir seulement la brucine, il faut employer l'écorce de fausse angusture que l'on traite de la manière suivante :

Ecorce de fausse angusture concassée	1000 grammes.
Eau	14000 —
Acide chlorhydrique	120 —

Opérez par décoction de la même manière que pour la noix vomique, en employant, pour la première opération, 60 grammes d'acide et 30 grammes pour chacune des deux autres; les liqueurs réunies sont réduites à 1 litre et précipitées par Q. S. de lait de chaux.

Le précipité sec pèse environ 125 grammes; on le chauffe au bain-marie avec 500 grammes de benzine et l'on jette le tout sur un filtre; le marc est lavé avec 500 autres grammes de benzine chaude, et la colature distillée avec le mélange suivant :

Acide tartrique	10 grammes.
Eau	1500 —

Après refroidissement, le résidu de la cornue, précipité par l'ammoniaque, donne la brucine pure.

CANTHARIDINE.

Nos expériences sur l'extraction de la cantharidine étaient terminées quand le hasard nous fit connaître un travail intéressant de M. Lissonde sur ce sujet (impr. Parent, 1869). Comme notre confrère, nous employons la benzine et le sulfure de carbone, préconisé par M. Mortreux. Dans le mémoire de M. Lissonde, le mode de préparation est complétement accessoire; aussi le décrit-il en quelque mots :

« ..... La benzine m'a paru atteindre ce but, préférablement aux autres substances que j'ai essayées, en la substituant d'ailleurs au chloroforme. Sans rien changer dans la pratique, on arrive à un résultat satisfaisant; l'action de la benzine est fortement augmentée en présence des matières grasses et colorantes, et sa volatilité rend sa distillation au bain-marie aussi simple que rapide. »

Comme on le verra plus tard, sur ces dernières assertions nos expériences sont en complet désaccord avec celles de notre confrère. Voici notre procédé :

Cantharides pulvérisées	500 grammes.
Benzine bouillante	2 litres.
Sulfure de carbone	Suffisante quantité.

On introduit la poudre dans un appareil à déplacement; on chauffe la benzine au bain-marie dans un matras à fond plat et on la verse à plusieurs reprises sur la poudre de cantharides. La lixiviation se fait avec une rapidité parfaite; la liqueur passe avec une teinte brune verdâtre; lorsque l'écoulement a cessé, on change de récipient et on déplace par de l'eau la benzine qui reste dans la poudre; on la réunit à la première; on filtre et on distille au bain de sable jusqu'à ce qu'il ne reste plus dans la cornue que 80 grammes de liquide environ que l'on verse dans une capsule de porcelaine. Au bout de vingt-quatre heures, tout est pris en une masse verdâtre au milieu de laquelle rayonnent les aiguilles brillantes de la cantharidine; on la jette sur un filtre, puis on la lave au sulfure de carbone; une petite quantité suffit pour entraîner toute la matière grasse et laisser intacte la cantharidine, qui apparaît en longues et belles aiguilles blanches soyeuses; une exposition de quelques heures à l'air suffit pour enlever toute trace d'odeur.

500 grammes de cantharides du commerce, dont la provenance nous était inconnue, nous ont donné 2 grammes de cantharidine pure; le rendement, comme on sait, peut varier avec le lieu d'origine et la plus ou moins grande vétusté des cantharides. C'est ainsi que des cantharides récoltées par nous dans le département du Loiret nous ont donné 5 grammes de cantharidine par kilogramme. Craignant que les matières grasses et colorantes ne soient un obstacle à la solubilité de la cantharidine, nous avons épuisé, par le sulfure de carbone, jusqu'à décoloration complète de la liqueur, 500 grammes de cantharides du Loiret; ces cantharides, ainsi traitées, nous ont donné du premier coup de la cantharidine blanche ($2^{gr}.50$), exactement la même quantité que par le procédé que nous venons de décrire; cette dernière expérience, que nous avons répétée plusieurs fois, infirme donc, de la manière la plus complète, les assertions de M. Lissonde à ce sujet.

QUININE.

La quinine est certainement l'alcaloïde qui occupe le premier rang dans la thérapeutique. Pelletier et Caventou, ses inventeurs, employaient pour son extraction l'eau acidulée, la chaux et l'alcool. Dans ces derniers temps, on a substitué avec avantage à l'alcool les huiles lourdes de schiste et de pétrole, et, grâce à ces procédés nouveaux, le sulfate de quinine se

tient à des prix relativement peu élevés. Nous allons démontrer qu'avec les huiles de houille on peut arriver également à obtenir un produit parfaitement pur et dans d'excellentes conditions.

Quinquina jaune titrant 30	1000	grammes.
Eau	14000	—
Acide chlorhydrique	120	—

Traitez le quinquina par décoction avec 6 litres d'eau et 60 grammes d'acide; après une heure ou deux d'ébullition, passez et faites avec le marc deux décoctions d'une heure avec 30 grammes d'acide et 4 litres d'eau; précipitez le produit des trois colatures par S. Q. de lait de chaux; faites sécher avec soin le précipité, qui pèsera environ 150 grammes; chauffez-le au bain-marie avec S. Q. de benzine pour obtenir 500 grammes de colature que vous distillerez dans une cornue avec la solution suivante :

Acide tartrique	30	grammes.
Eau distillée	1000	—

de façon à retirer 1 litre environ de liquide : toute la benzine est alors éliminée; filtrez, la liqueur passe à peine colorée; son volume représente environ un demi-litre; ajoutez-y de l'ammoniaque en léger excès, il se forme un précipité blanc caillebotté de quinine. On verse dessus 250 grammes de benzol, on chauffe au bain-marie, en ayant soin d'agiter de temps en temps; on décante et l'on évapore le benzol dans une cornue jusqu'à réduction de moitié; la liqueur, abandonnée à elle-même, laisse déposer, au bout de quelques jours, de volumineux cristaux de quinine, qui s'effleurissent rapidement à l'air.

La précipitation de la quinine n'est pas sans présenter quelques difficultés quand on veut l'obtenir en poudre; elle donne presque toujours une masse poisseuse dont la dessiccation est très-difficile; on évitera cet inconvénient en versant peu à peu la solution acide de quinine dans un mélange de 50 grammes d'ammoniaque et de 250 grammes d'eau distillée, en ayant soin d'agiter légèrement.

CINCHONINE.

Quinquina gris huanuco	1	kilogramme.
Eau	14	—
Acide chlorhydrique	120	grammes.

Opérez comme pour la quinine. Traitez le précipité calcaire par la benzine bouillante pour lui enlever la petite quantité de quinine qu'il contient. Déplacez-le ensuite par quantité suffisante de benzine phéniquée pour obtenir 500 grammes de colature que vous introduirez dans une cornue avec le mélange suivant :

Acide tartrique	30	grammes.
Eau distillée	1000	—

La benzine et l'acide phénique passent entièrement à la distillation, il reste dans la cornue une solution presque incolore de tartrate de cinchonine surmontée d'une couche de matière résineuse. Après refroidissement, on filtre, et enfin on précipite par l'ammoniaque en observant les mêmes précautions que nous avons indiquées pour la qninine; la cinchonine obtenue ainsi est complétement blanche.

NARCOTINE.

La narcotine et la codéine sont les seuls alcaloïdes de l'opium qui soient solubles dans la benzine, eux seuls peuvent donc être extraits au moyen de ce liquide.

Pour préparer la narcotine, on fait macérer pendant vingt-quatre heures 500 grammes de résidus d'opium provenant de la préparation de l'extrait dans 4 litres d'eau aiguisée de 25 grammes d'acide chlorhydrique; on passe sur une toile et on précipite la liqueur par léger excès d'ammoniaque; le précipité est lavé et séché, puis traité à la chaleur du bain-marie par 250 grammes de benzine; la solution filtrée chaude laisse déposer la narcotine par le refroidissement, une deuxième cristallisation permet de l'obtenir complétement blanche.

Le précipité que donne l'extrait d'opium repris par l'eau froide renferme une grande quantité de narcotine, qui peut s'élever jusqu'à 60 pour 100. Si l'on traite directement ce dépôt

par la benzine bouillante, on obtient du premier coup une grande quantité de narcotine pure.

ACONITINE.

Dans un appareil à déplacement convenablement disposé, on épuise par de l'eau bouillante, contenant 1 pour 100 de son poids d'acide tartrique, la racine d'aconit grossièrement pulvérisée. On évapore en consistance de sirop épais auquel on ajoute de la lessive des savonniers jusqu'à ce que la réaction soit fortement alcaline; après refroidissement, le mélange est versé peu à peu dans du benzol, comme il a été dit pour l'atropine; le benzol, agité avec un peu d'eau aiguisée d'acide tartrique, cède à cette dernière l'aconitine que l'on précipite par l'ammoniaque. Lavée et séchée, elle se présente sous la forme d'une poudre blanche.

COUMARINE.

La coumarine, principe aromatique du mélilot, de l'aspérule odorante, etc., se trouve en assez grande quantité dans la fève tonka, et principalement à sa surface; pour l'obtenir, il suffit de laver à froid avec la benzine les fèves entières dans un entonnoir et de concentrer convenablement la liqueur; la coumarine se dépose en cristaux blancs volumineux.

ACTION DES ACIDES ORGANIQUES ET DE LEURS ANHYDRIDES SUR LES ALCALOÏDES NATURELS.

DEUXIÈME PARTIE (1).

Dérivés butyriques et benzoïques de morphine et de codéine; benzoyl et butyryl-morphine, benzoyl et butyryl-codéine.

Par M. G.-H. Beckett et C.-R. Alder Wright.

Extrait et traduit de l'anglais pour le *Moniteur scientifique*, par M. N. Gremet.

§ 1er.

ACTION DE L'ACIDE BUTYRIQUE SUR LA CODÉINE.

Lorsque l'on fait bouillir doucement pendant cinq ou six heures de la codéine avec deux fois son poids d'acide butyrique, il se forme de la *dibutyryl-codéine* en vertu de la réaction :

$$C^{36}H^{42}N^2O^6 + 2(C^4H^7OOH) = 2H^2O + C^{36}H^{40}(C^4H^7O)^2N^2O^6.$$

On élimine l'excès d'acide par évaporation au bain-marie, on reprend par l'eau et l'on ajoute du carbonate de soude. On obtient ainsi un précipité d'apparence goudronneuse qu'on redissout dans l'acide chlorhydrique dilué et qu'on reprécipite ensuite par le carbonate de soude. Ce second traitement a pour but de séparer les traces de codéine inaltérée qui auraient pu être entraînées mécaniquement par le précipité.

La solution éthérée de la base purifiée ne cristallise pas par évaporation spontanée, même lorsqu'à cette solution saturée on ajoute un cristal de quelque composé analogue (*e. g.*, *diacétyl-codéine*); elle se transforme seulement en une masse offrant l'apparence d'un vernis. Quel que fût le degré de pureté de la base, on ne put jamais obtenir de meilleurs résultats : c'est ainsi qu'on essaya vainement par tous les moyens possibles de faire cristalliser divers spécimens régénérés de chlorhydrate préalablement purifiés par de nombreuses cristallisations.

En ajoutant de l'acide chlorhydrique à la base amenée à l'état de vernis ou à sa solution éthérée, on obtient un chlorhydrate bien cristallisé.

1gr.545 de ce composé, desséchés entre des feuilles de papier joseph, perdirent à 100 degrés, 0gr.183, soit 11.84 pour 100.

---

(1) Voir la première partie, numéro de février 1875, p. 139.

La formule $C^{36}H^{40}(C^4H^7O)^2N^2O^6, 2HCl, 6H^2O$ correspond à 11.75 pour 100.

1gr.2730 de ce chlorhydrate, desséchés à 100 degrés, donnèrent 0.6535 CO^2 et 0.177 H^2O.

0gr.4280 du même composé, desséchés à 100 degrés, donnèrent 0.1510 AgCl.

	Calculé pour la formule théorique.		Trouvé.
C^{44}	528	65.11	65.28
H^{56}	56	6.91	7.20
Cl^2	71	8.75	8.73
N^2	28	3.45	.....
O^8	128	15.78	.....
$C^{36}H^{40}(C^4H^7O)^2N^2O^6.2HCl$	811	100.00	

Le sel de platine donna les nombres suivants :

0gr.5370 donnèrent 0.0920 Pt = 17.13 pour 100.

La formule $C^{36}H^{40}(C^4H^7O)^2N^2O^6.2HClPtCl^4$ correspond à 17.18 pour 100.

La *dibutyryl-codéine* diffère de la *diacétyl-codéine* non-seulement parce qu'elle n'est pas cristallisée (la base *diacétyl-codéine* cristallisant très-rapidement dans l'éther), mais aussi parce que son chlorhydrate retient plus d'eau de cristallisation que celui de cette dernière. Le chlorhydrate de *dibutyryl-codéine* contient en effet 6 pour 100 d'eau, tandis que le chlorhydrate de *diacétyl-codéine* n'en contient que 4.

§ 2.

ACTION DE L'ANHYDRIDE BUTYRIQUE SUR LA CODÉINE.

D'après les résultats obtenus avec l'acide acétique et son anhydride, il paraît très-probable *a priori* que l'anhydride butyrique donnera la même *dibutyryl-codéine* que celle obtenue à l'aide de l'acide butyrique. C'est en effet ce qui a lieu.

Lorsque l'on fait chauffer vers 130 degrés de la *codéine* avec un excès d'anhydride butyrique, on obtient la *dibutyryl-codéine* décrite plus haut.

Le chlorhydrate de cette base donne à l'analyse les résultats suivants :

1gr.144, desséchés entre des feuilles de papier joseph, perdent, à 100 degrés, 0gr.1480 = 12.94 pour 100.

La formule $C^{36}H^{40}(CHO)^2N^2O^6 2HCl 6H^2O$ correspond à 11.75 pour 100.

0gr.3185 du sel platinique donnent 0.0550 Pt, soit 17.26 pour 100.

Le calcul théorique donne 17.18 pour 100.

Toutes nos tentatives pour obtenir la base libre à l'état cristallin furent vaines.

§ 3.

ACTION DE L'ACIDE BUTYRIQUE SUR LA MORPHINE.

Lorsque l'on fait chauffer de la morphine anhydre pendant 5 à 6 heures avec deux fois son poids d'acide butyrique, il se produit une réaction semblable à celle qui se manifeste avec l'acide acétique (1re partie) (1).

C'est ce qu'indique la formule :

$$C^{34}H^{38}N^2O^6 + 2(C^4H^7O.OH) = 2H^2O + C^{34}H^{36}(C^4H^7O)^2N^2O^6.$$

La seule différence que l'on constate, c'est que le chlorhydrate de la *dibutyryl-morphine* résultante est beaucoup moins soluble et cristallise moins rapidement que celui de l'*α-diacétyl-morphine* correspondante.

En traitant le produit de la réaction par l'éther et le carbonate de soude, on obtient une solution éthérée qui se dessèche, lorsqu'on l'évapore rapidement, en une masse semblable à un vernis. Par une évaporation lente, on obtient quelquefois des cristaux ; or, si l'on porte un de ces cristaux en contact avec les produits résineux et gluants obtenus dans les autres cas, toute la masse devient cristalline. Les cristaux ainsi produits paraissent anhydres lorsque l'air est sec. Ils perdent quelque peu de leur poids à 100 degrés cependant ; mais cette perte de poids est très-probablement due à un commencement de décomposition.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, février 1875.

Dans trois expériences, où l'on constata une perte de 0.22, 0.44, 0.54 pour 100, l'analyse des substances ainsi desséchées donna des nombres excédant légèrement ceux fournis par le calcul théorique.

Après plusieurs recristallisations dans l'éther, la *dibutyryl-morphine* ne donna aucune coloration avec le chlorure de fer. Il est toutefois très-difficile d'arriver à ce degré de pureté : une petite quantité d'un produit étranger [produit ou de décomposition, ou formé en même temps que la *dibutyryl-morphine* (β-*dibutyryl-morphine*?)] adhère énergiquement aux cristaux et leur communique la propriété de donner avec le chlorure de fer une légère teinte bleue.

L'analyse de ce composé, préalablement desséché à 100 degrés, donna les résultats suivants :

Spécimen A. 0gr.3030 de matière = 0.7935 CO^2 et 0.2020 H^2O.
Spécimen B. 0gr.3240 — = 0.8530 CO^2 et 0.2230 H^2O.

Calculé pour la formule théorique.			Trouvé. (A)	Trouvé. (B)
C^{42}	504	71.00	71.43	71.80
H^{50}	50	7.04	7.41	7.64
N^2	28	3.94	.....	.....
O^8	128	18.02	.....	.....
$C^{34}H^{36}(C^4H^7O)^2N^2O^6$	710	100.00		

Neutralisée exactement avec l'acide chlorhydrique, cette *dibutyryl-morphine* donne un liquide sirupeux qui se dessèche quelquefois en une masse gommeuse sous forme cristalline, et d'autres fois se solidifie en une masse radiée de cristaux très-solubles dans l'eau.

Le même phénomène a été aussi constaté dans le cas du chlorhydrate de *tétracétyl-morphine.*

Après dessiccation à 100 degrés, on obtint à l'analyse les nombres suivants :

0gr.6020 donnèrent 0.2190 AgCl.
0gr.6390 — 0.2330 —
0gr.4490 — 0.0645 CO^2 et 0.2725 H^2O.

Calculé pour la formule théorique.			Trouvé.
C^{42}	504	64.37	64.65
H^{52}	52	6.64	6.47
Cl^2	71	9.07	8.99-9.02
N^2	28	3.57	.....
O^8	128	16.35	.....
$C^{34}H^{36}(C^4H^7O)^2N^2O^6.2HCl.$	783	100.00	

Le léger excès de carbone trouvé indique un commencement de décomposition, exactement comme pour la base libre.

Le sel de platine donna les nombres suivants :

0gr.5970 donnèrent 0.1055 Pt = 17.67 pour 100.
La formule $C^{34}H^{36}(C^4H^7O)^2N^2O^6, 2HClPtCl^4$ correspond à 17.60 —

La liqueur-mère éthérée, de laquelle on a retiré la *dibutyryl-morphine*, contient une petite quantité d'une base non cristalline qui donne une coloration bleue avec le chlorure de fer. Probablement c'est la butyryl-base, analogue à la diacétyl-base, qui se forme en même temps que α-diacétyl-morphine par l'action de l'acide acétique sur la morphine (1re partie) (1).

Pour extraire cette base non-cristalline de la liqueur-mère, on abandonna celle-ci à l'évaporation spontanée jusqu'à siccité presque complète ; on reprit par quelques gouttes d'alcool absolu (lequel ne dissout que faiblement la base cristalline) et l'on filtra rapidement. On obtint ainsi un liquide visqueux qui refusa de cristalliser.

Converti en sel de platine, il fournit à l'analyse les nombres suivants :

0gr.6545 donnèrent 0.1130 de Pt, soit 17.27 pour 100.
La formule théorique $C^{34}H^{36}(C^4H^7O)^2N^2O^6, 2HCl, PtCl^4$ correspond à 17.60 —

D'après ces chiffres, la base non-cristalline paraît isomérique avec la base cristallisée. Ces

(1) Voir *Moniteur scientifique*, février 1875.

deux composés sont très-probablement les butyryls-morphines analogues aux α et β-diacétyls-morphines.

§ 4.

ACTION DE L'ANHYDRIDE BUTYRIQUE SUR LA MORPHINE. — TÉTRABUTYRYL-MORPHINE.

On chauffa vers 140 degrés pendant trois heures de la morphine anhydre avec deux fois son poids d'anhydride butyrique. Le produit obtenu, dissous dans l'eau chaude, fut filtré pour éliminer une petite quantité d'un produit de décomposition d'apparence goudronneuse et l'on précipita par le carbonate de soude. Le précipité, traité par l'éther, donna une solution qui refusa de cristalliser et se transforma par évaporation en une masse analogue par l'aspect à un vernis, comme l'avait fait la *dibutyryl-codéine*. Mais, différant en cela de ce dernier produit, elle ne donna pas de chlorhydrate cristallisé. La solution neutre de son chlorhydrate se dessèche en une masse gommeuse différant des chlorhydrates de β-diacétyl-morphine en cela seulement qu'il ne donne aucune coloration bleue avec le chlorure de fer.

Il fournit à l'analyse les résultats suivants :

0gr.3270, donnèrent 0.7745 CO^2 et 0.2120 H^2O.
0gr.3940, traités volumétriquement, donnèrent 0.301 Cl.
0gr.5430 (spécimen différent) donnèrent par la méthode volumétrique 0.0422.

Calculé sur la formule théorique.			Trouvé.
C^{50}..............	600	65.01	64.60
H^{64}..............	64	6.93	7.20
Cl^2..............	71	7.69	7.64-7.77
N^2..............	28	3.03	.....
O^{10}..............	160	17.34	.....
$C^{34}H^{34}(C^4H^7O)^4N^2O^6\,2HCl$..	923	100.00	

Le sel de platine fournit les nombres suivants :

0gr.7295, donnèrent 0.1150 Pt = 15.76 pour 100.
La formule théorique $C^{34}H^{34}(C^4H^7O)^4N^2O^6\,2HCl\,PtCl^4$ correspond à 15.65 —

§ 5.

ACTION DE L'EAU SUR LA TÉTRABUTYRYL-MORPHINE.

On a fait voir (1re partie) que la *tétracétyl-morphine*, bouillie avec de l'eau, se dédouble ainsi :

$$C^{34}H^{34}(C^2H^3O)^2N^2O^6 + 2H^2O = 2(C^2H^3O,OH) + C^{34}H^{36}(C^2H^3O)^2N^2O^6,$$

formant la même *diacétyl-morphine* (l'α-modification) qui est produite par l'action de l'acide acétique sur la morphine. Précisément, la *tétrabutyryl-morphine*, précédemment décrite, donne les mêmes résultats, avec cette différence toutefois que l'action est beaucoup plus lente et qu'il est nécessaire pour faciliter la transformation d'employer un mélange d'alcool et d'eau (parties égales), lequel retient la base en solution. Souvent une ébullition (avec condensateur à reflux) de douze heures et même plus est nécessaire avant d'obtenir une proportion un peu considérable de *dibutyryl-morphine*. Après élimination par distillation de l'alcool, une liqueur aqueuse est obtenue qui contient les butyrates de *dibutyryl-morphine* et de *morphine* (ce dernier résultant du dédoublement de la *dibutyryl-morphine*), et un précipité goudronneux de *tétrabutyryl-morphine* inaltérée. Ce précipité est séparé par filtration et soumis à un nouveau traitement.

La liqueur aqueuse donne par le carbonate de soude un précipité qu'on reprend par l'éther ; la solution éthérée laisse déposer par une évaporation lente des cristaux de *dibutyryl-morphine*. Cette base paraît être à tous égards identique avec celle formée par l'action de l'acide butyrique sur la morphine ; lorsqu'elle est suffisamment pure, elle ne donne aucune coloration avec le chlorure de fer. Par évaporation spontanée, sa solution éthérée donne des cristaux qui paraissent être anhydres, mais qui perdent à 100 degrés une petite proportion d'eau, absolument comme le produit de l'action de l'acide butyrique sur la morphine. Cette eau provient très probablement d'un commencement de décomposition.

Après dessiccation à 100 degrés :

0gr.3370 donnèrent 0.8550 de CO^2 et 0.2990 H^2O.

Calculé sur la formule théorique.			Trouvé.
C^{42}..............	504	71.00	71.62
H^{50}..............	50	7.04	7.55
N^2..............	28	3.94	.....
O^8..............	128	18.02	.....
$C^{34}H^{36}(C^4H^7O)^2N^2O^6$......	710	100.00	

Le chlorhydrate se présenta dans une expérience sous l'aspect d'une gomme, sans aucune apparence cristalline; dans une autre, au contraire, on obtint une masse de cristaux radiés très-solubles dans l'eau.

Le sel de platine donna, pour 0gr.7700 de matière, 0.1350 Pt, soit 17.35 pour 100.
La formule $C^{34}H^{36}(C^4H^7O)^2N^2O^6\,2\,HClPtCl^4$ correspond à 17.60 —

§ 6.

ACÉTYL BUTYRYL-MORPHINE.

Lorsque l'on fait chauffer pendant plusieurs heures de la morphine anhydre avec deux fois son poids d'un mélange en quantités équivalentes d'acide acétique et d'acide butyrique, on obtient de l'*acétyl-butyryl-morphine* en vertu de la réaction :

$$C^{34}H^{38}N^2O^6 + C^2H^3O,OH + C^4H^7O,OH = 2H^2O + C^{34}H^{36}(C^2H^3O)(C^4H^7O)N^2O^6.$$

En traitant le produit formé par le carbonate de soude et l'éther, et en agitant la solution éthérée de la base avec assez d'acide chlorhydrique pour former un liquide neutre, on recueille une notable quantité de cristaux beaucoup plus solubles dans l'eau que le chlorhydrate d'*α-diacétyl-morphine.*

Après dessiccation à 100 degrés, ils donnèrent les nombres suivants :

0gr.5695 = 0.2185 AgCl, soit 9.49 pour 100 de chlore.
La formule $C^{34}H^{36}(C^2H^3O)(C^4H^7O)N^2O^6.2HCl$ correspond à 9.40 pour 100.

On essaya de faire recristalliser ce produit en le redissolvant dans l'eau chaude; mais on constata qu'ils étaient décomposés par ce traitement. De nouveaux cristaux se déposèrent par refroidissement; ils consistaient principalement en *chlorhydrate d'α-diacétyl-morphine.* La liqueur-mère contenait une grande quantité d'une *morphine butyrylée* extrêmement soluble. Après trois cristallisations successives dans l'eau chaude, on recueillit finalement du *chlorhydrate d'α-diacétyl-morphine.* Ils perdirent, à 120 degrés, 13 pour 100. La proportion, calculée pour $6H^2O$, s'éleva à 12.93. Après saponification par la potasse et addition d'acide sulfurique en quantité suffisante pour mettre en liberté la moitié de l'acide ainsi formé, on obtint par distillation un produit dont le sel de baryum présenta la composition suivante :

Baryum..............	53.5 pour 100.
Calculé pour l'acétate.	53.7 —

Si les cristaux eussent contenu de l'*acétyl-butyryl-morphine*, ce sel de baryte se serait emparé de la quantité d'acide butyrique que la saponification aurait mise en liberté.

Dans une autre expérience où l'acide butyrique prédominait dans le mélange (mélange d'acide butyrique et acétique), on obtint un chlorhydrate cristallin qu'on put isoler comme précédemment.

Il présenta la composition suivante après une recristallisation dans l'eau chaude (non-bouillante) :

0gr.9995 perdirent, à 100 degrés, 0gr.1590, = 15.91 pour 100.
La formule $C^{34}H^{36}(C^2H^3O)(C^4H^7O)N^2O^6,2HCl\,8H^2O$ correspond à 16.02 —
0gr.3145 de substance sèche donnèrent 0.7280 CO^2 et 0.1885 H^2O.
0gr.4615 — 0.1765 AgCl.
0gr.3775 — 0.1445 —
0gr.4730 de substance, desséchée à 120 degrés, donnèrent 0.1795 AgCl.

Calculé sur la formule théorique.			Trouvé.
C^{40}	480	63.58	63.13
H^{48}	48	6.36	6.66
Cl^{2}	71	9.40	9.46-9.47-9.39
N^{2}	28	3.71	.....
O^{8}	128	16.95	.....
$C^{34}H^{36}(C^{2}H^{3}O)(C^{4}H^{7}O)N^{2}O^{6}2HCl.$	755	100.00	

Le liquide neutre qui avait donné les cristaux, transformé par évaporation en une masse gommeuse, donna une coloration bleue avec le chlorure de fer.

Il présentait la composition :

Carbone, 63.75; chlore, 9.16 pour 100.

La *dibutyryl-morphine* correspond à C = 63.37 Cl = 9.07 —

D'où il ressort, comme on devait s'y attendre d'ailleurs, que l'excès d'acide butyrique donne naissance aussi à la dibutyryl-morphine ou à un mélange de dibutyryles-morphines isomères.

§ 7.

ACTION DE L'ANHYDRIDE BENZOIQUE SUR LA CODÉINE.

On chauffe vers 130 degrés, pendant quatre heures, de la codéine avec un peu plus que son propre poids d'anhydride benzoïque. On obtint un produit légèrement soluble dans l'eau chaude, un peu plus soluble dans l'acide chlorhydrique dilué et chaud. Cette solution, opalescente et chaude, traitée par le carbonate de soude, donna un précipité qui fut redissous dans l'acide chlorhydrique dilué et chaud, puis reprécipité à nouveau par le carbonate de soude. Ce dernier précipité fut repris par l'éther.

La solution éthérée résultante donna par évaporation une large proportion de cristaux anhydres qui fournirent à l'analyse les nombres suivants :

$0^{gr}.3110$ donnèrent 0.8525 CO^2 et 0.1780 H^2O.

Calculé sur la formule théorique.			Trouvé.
C	600	74.44	74.76
H	50	6.20	6.36
N	28	3.48	.....
O	128	15.88	.....
$C^{36}H^{40}(C^{7}H^{5}O^{2})N^{2}O^{6}.$	806	100.00	

Cette base, *dibenzol-codéine*, est très-peu soluble dans l'eau chaude ou froide. Dissoute dans une grande quantité d'eau, elle cristallise sans altération. Avec l'acide chlorhydrique dilué et chaud, on peut en obtenir une dissolution claire. Par refroidissement, ce sel (solution chlorhydrique) ne donne pas de cristaux, mais se transforme en une masse gélatineuse opalescente qui ressemble à l'empois d'amidon ou à la silice gélatineuse. D'une solution concentrée, ce chlorhydrate se sépare en une masse amorphe goudronneuse. Il est cependant possible de l'obtenir à l'état cristallin dans l'alcool dilué et chaud qu'on abandonne à un refroidissement lent en agitant et frottant constamment.

Les cristaux ainsi produits, dissous dans l'eau chaude, ne donnent par refroidissement qu'une masse gélatineuse.

Desséchés entre des feuilles de papier joseph et exposés à l'air sec jusqu'à ce que leur poids restât constant, ces cristaux fournirent à l'analyse les résultats suivants :

$1^{gr}.027$, desséchés à l'air, perdirent $0^{gr}.043$ = 4.18 pour 100.

La formule $C^{36}H^{40}(C^{7}H^{3}O)^{2}N^{2}O^{6}N^{2}O^{6}2HCl.2H^{2}O$ correspond à 3.93 —

Le sel anhydre donne les nombres suivants :

$0^{gr}.3420$ = 0.8530 CO^2 et 0.1990 H^2O.

$0^{gr}.2800$ = 0.0225 Cl.

$0^{gr}.2990$ = 0.0970 AgCl.

Calculé pour la formule théorique.			Trouvé.	
C^{50}	600	68.26	68.02	.....
H^{52}	52	5.92	6.47	.....
Cl^2	71	8.08	8.03	8.03
N^2	28	3.18	.....	.....
O^8	128	14.56	.....	.....
$C^{36}H^{40}(C^7H^5O)^2N^2O^6\,2HCl$.	879	100.00		

Le sel de platine donna, pour 0.3085 de matière, 0.0500 Pt = 16.23 pour 100.
La formule $C^{36}H^{40}(C^7H^5O)^2N^2O^6 2HClPtCl^4$ correspond à 16.21 pour 100 de Pt.

Le sel de platine, comme les produits de morphine benzoïlée décrits ci-après, diffère des sels de platine acétylés, et, en général, des sels de platine des dérivés de morphine et de codéine, en ce qu'il est beaucoup plus rapidement soluble dans l'alcool que dans l'eau, ce qui est précisément l'inverse de ce qui se présente généralement avec ces sortes de produits.

§ 8.

ACTION DE L'ANHYDRIDE BENZOÏQUE SUR LA MORPHINE.

On fit chauffer vers 130 degrés, pendant trois ou quatre heures, de la morphine avec deux fois son poids d'anhydride benzoïque. Le produit formé fut dissous dans l'acide chlorhydrique dilué et chaud, précipité par le carbonate de soude et traité par l'éther. Par évaporation, on obtint des cristaux anhydres de *tétrabenzoyl-morphine.*

Ils ne donnaient aucune coloration avec le chlorure de fer.

0gr.2960 de matière donnèrent 0.8220 CO^2 et 0.1530 H^2O.

Calculé.			Trouvé.
C^{62}	744	75.46	75.73
H^{54}	54	5.47	5.74
N^2	28	2.84	.....
O^{10}	160	16.23	.....
$C^{34}H^{34}(CHO)^4N^2O^6$.	986	100.00	

Le chlorhydrate de cette base est très-peu soluble dans l'eau ; il possède des propriétés analogues à celles du chlorhydrate de *dibenzoyl-codéine.* Jusqu'ici, par aucun moyen, on n'a pu l'obtenir à l'état cristallin.

0gr.4775 donnèrent 0.0312 Cl.
0gr.3810 — 0.9845 CO^2 et 0.2000 H^2O.

Calculé.			Trouvé.
C^{62}	744	70.26	70.47
H^{56}	56	5.29	5.83
Cl^2	71	6.70	6.53
N^2	28	2.64	.....
O^{10}	160	15.11	.....
$C^{34}H^{34}(C^7H^5O)^4N^2O^6\,2HCl$.	1059	100.00	

Le sel de platine obtenu en ajoutant du chlorure de platine à une solution aqueuse et chaude fournit les nombres suivants :

0gr.2440 donnèrent 0.0345 Pt = 14.14 pour 100.
La formule $C^{34}H^{34}(C^7H^5O)^4N^2O^6 2HClPtCl^4$ correspond à 14.13

§ 9.

ACTION DE L'EAU SUR LA TÉTRABENZOYL-MORPHINE.

L'eau agit quelque peu moins rapidement sur la *tétrabenzoyl-morphine* que sur la *tétrabutyryl-morphine* (laquelle, comme il a été indiqué plus haut, est moins rapidement attaquée que la *tétracétyl-morphine*).

Lorsqu'on la fait bouillir (la *tétrabenzoyl-morphine*) avec volumes égaux d'alcool et d'eau,

comme il a été dit § 5, pendant quarante-huit heures consécutives, elle subit un dédoublement d'où résulte une *dibenzoyl-morphine* qui paraît identique avec celle formée par l'action directe de l'acide benzoïque sur la morphine (voir ci-dessous § 10).

La formule suivante traduit le phénomène :

$$C^{34}H^{34}(C^7H^5O)^4N^2O^6 + 2HO = C^{34}H^{36}(C^7H^5O)^2N^2O^6 + 2C^7H^5O.OH.$$

La production d'acide benzoïque dans cette réaction fut constatée en traitant le liquide résultant (après distillation de l'alcool) avec de l'acide chlorhydrique et de l'éther. Ainsi, l'acide benzoïque se trouva dissous et l'on put reconnaître sa présence par ses réactions caractéristiques.

Le carbonate de soude versé dans la liqueur acide forma un précipité peu abondant qui donna avec l'éther une solution contenant un mélange de chlorhydrates de *tétrabenzoyl-morphine* et de *dibenzoyl-morphine.* Ce dernier cristallisa en tout petits cristaux d'une solution aqueuse légèrement chaude. On éprouva cependant quelque difficulté à obtenir cette *dibenzoyl-morphine* exempte de *tétrabenzoyl-morphine*, laquelle ne cristallise pas, mais forme une masse d'apparence goudronneuse.

Le sel de platine finalement obtenu donna les nombres suivants :

0gr.8805 = 0gr.1400 Pt = 15.90 pour 100.
Le platino-chlorure de dibenzoyl-morphine contenant 16.60 pour 100 de Pt.
et celui de tétrabenzoyl-morphine 14.13 pour 100,

le sel de platine analysé devait être un mélange de *chloroplatinate de dibenzoyl-morphine* et de *chloroplatinate de tétrabenzoyl-morphine*; ce dernier composé entrant toutefois dans le mélange dans une minime proportion.

§ 10.

ACTION DE L'ACIDE BENZOÏQUE SUR LA MORPHINE.

On chauffa vers 160 degrés, pendant sept heures environ, de la morphine anhydre avec deux fois son poids d'acide benzoïque. Le produit obtenu fut dissous dans l'acide chlorhydrique dilué et chaud, et précipité par le carbonate de soude (lequel donna seulement un précipité très-minime, la morphine n'étant pas précipitée immédiatement par ce réactif, du moins dans des solutions qui ne sont pas trop concentrées).

En traitant la masse avec de l'éther, une petite quantité fut dissoute. Cette solution éthérée, agitée avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, donna une masse goudronneuse qui, dissoute dans l'eau chaude, abandonna par refroidissement des cristaux blancs très-peu solubles et en apparence identiques avec ceux décrits dans le paragraphe précédent.

On en recueillit trop peu pour pouvoir les étudier; ils furent convertis en un sel de platine qui présenta la composition suivante :

0gr.4005 donnèrent 0.0670 Pt = 16.73 pour 100.
La formule $C^{34}H^{36}(C^7H^5O)^2N^2O^6\,2HClPtCl^4$ correspond à 16.60 —

Les cristaux de chlorhydrate ne donnèrent aucune coloration bleue par le chlorure de fer. De là, on est fondé à conclure que l'acide benzoïque agit, moins l'énergie, comme l'acide acétique et donne naissance à *α-dibenzoyl-morphine,* selon la réaction :

$$C^{34}H^{38}N^2O^6 + 2(C^7H^5OOH) = 2H^2O + C^{34}H^{36}(C^7H^5O)^2N^2O^6.$$

§ 11.

ACTION DE L'ANHYDRIDE BENZOÏQUE SUR *α-diacétyl-morphine.*

On chauffa vers 150 degrés, pendant environ trois heures, de l'*α-diacétyl-morphine* anhydre avec un peu plus que son poids d'anhydride benzoïque. On obtint un produit qui, traité par le carbonate de soude et ensuite par l'éther, donna une solution qui refusa de cristalliser par évaporation lente, spontanée, mais se transforma en une sorte de vernis gommeux. Cependant, en frottant les parois du récipient avec une baguette de verre à laquelle adhérait un petit fragment d'un cristal de *tétrabenzoyl-morphine*, on détermina la cristallisation de la masse et l'on put recueillir une quantité assez considérable d'un nouvelle base, l'*α-diacétyl-dibenzoyl-morphine.*

$0^{gr}.3300$ donnèrent 0.8770 CO^2 et 0.1910 H^2O.

	Calculé.		Trouvé.
C^{52}	624	72.39	72.48
H^{50}	50	5.80	6.43
N^2	28	3.25	.....
O^{10}	160	18.56	.....
$C^{34}H^{34}(C^2H^3O)^2(C^7H^5O)^2N^2O^6$.	862	100.00	

Cette base ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer. Traitée par l'acide chlorhydrique, elle forme un chlorhydrate rapidement soluble dans l'eau pure; cette solution aqueuse, additionnée d'acide chlorhydrique, abandonne le chlorhydrate qu'elle contient sous forme de flocons goudronneux.

Jusqu'ici, on n'a pu réussir à faire cristalliser ce sel.

A l'analyse, il fournit les nombres suivants :

$0^{gr}.4140$ donnèrent 0.1310 AgCl = 7.83 pour 100 de Cl.
La formule $C^{34}H^{34}(C^2H^3O)^2(C^7H^5O)^2N^2O^6 2HCl$ correspond à 7.60 pour 100.
Le sel de platine donna, pour $0^{gr}.1435$, 0.0225 de Pt, soit 15.68 —
La formule $C^{34}H^{34}(C^2H^3O)(C^5H^7O)^2N^2O^6 2HCl PtCl^4$ = 15.50 —

§ 12.

ACTION DE L'ANHYDRIDE BENZOÏQUE SUR LA *tétra-acétyl-morphine* ET DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE SUR LA *tétra-benzoyl-morphine*.

Dans le but de voir s'il était possible de déplacer dans ces dérivés le benzoyl par l'acétyl, et *vice versa*, on chauffa chacune de ces bases vers 130 degrés pendant quatre heures avec 3 ou 4 fois son poids de celui des deux anhydrides qui n'entrait pas dans sa composition.

Dans aucun cas, il ne se produisit d'action bien appréciable. Le produit de la réaction de l'anhydride benzoïque sur la *tétracétyl-morphine* fut précipité par le carbonate de soude et traité par l'éther; il se déposa des cristaux par évaporation spontanée. Une portion de ces cristaux et les quelques dernières gouttes de la liqueur-mère (représentant le vingtième du tout environ) furent convertis en sels de platine; ils fournirent à l'analyse les nombres suivants :

$0^{gr}.3585$ du sel des cristaux donnèrent 0.0620 Pt = 17.29 pour 100.
$0^{gr}.5040$ du sel de la liqueur-mère donnèrent 0.0830 Pt = 16.46 —
Le chloroplatinate de tétracétyl-morphine correspond à....... 17.17 pour 100.
— de diacétyl-dibenzoyl-morphine correspond à 15.50 —
— de tétrabenzoyl-morphine correspond à..... 14.13 —

Par une opération analogue, le produit de l'action de l'anhydride acétique sur la *tétrabenzoyl-morphine* fut converti en base libre. La solution éthérée de cette base ne cristallisa point spontanément.

On la transforma en chlorhydrate à l'aide d'acide chlorhydrique dilué. La plus grande partie fut ainsi convertie en un hydrochlorate goudronneux presque insoluble, ressemblant à tous égards au chlorhydrate de *tétrabenzoyl-morphine*; une petite quantité cependant resta en solution. Ces deux portions furent converties en sels de platine; ils donnèrent à l'analyse :

1° Sel du chlorhydrate insoluble : $0^{gr}.6800$ = 0.1015 Pt = 14.92 pour 100.
2° — soluble : $0^{gr}.0760$ = 0.0110 Pt = 14.47 —
Le sel platinique de *tétrabenzoyl-morphine* correspond à..... 14.13 pour 100.
— de *diacétyl-dibenzoyl-morphine* correspond à 15.50 —
— de *tétracétyl-morphine* correspond à....... 17.17 —

Les caractères physiques du chlorhydrate résultant montrent qu'il ne pouvait contenir qu'une très-minime proportion des chlorhydrates très-solubles de *tétracétyl-morphine* et de *diacétyl-dibenzoyl-morphine*.

De ce qui précède, on peut conclure que l'acétyl et le benzoyl n'ont aucune tendance bien marquée à se remplacer dans leurs composés respectifs, soit que l'on chauffe l'anhydride acétique avec une *benzoyl-morphine* ou l'anhydride benzoïque avec une *acétyl-morphine*.

En terminant ce mémoire, nous nous faisons un devoir d'offrir à MM. Macfarlan and Co

(Edinburgh) nos remercîments bien sincères pour la bonté qu'ils ont eue de mettre à notre disposition les alcaloïdes purs nécessaires à nos expériences.

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION DE VIENNE.

Par M. E. Kopp (1).

GROUPE III (suite). — SECTIONS III et IV (Suite et fin).

Industrie des corps gras et produits de la distillation en vases clos.

A. — INDUSTRIE DES GRAISSES (Suite).

France. — Bien que l'industrie des huiles, de la stéarine et des savons, en France, soit fort considérable et très-parfaite, bien que la plupart des grandes découvertes et des perfectionnements dans ce domaine soient dus à des savants français (nous n'avons qu'à citer les noms de Gay-Lussac, Chevreul, Frémy, Cambacérès, de Milly, Motard), la France n'était, sous ce rapport, que bien faiblement représentée, et nous ne pouvons mentionner que les exposants suivants.

VENÈQUE, à Ivry (ancienne maison de Milly). — Très-beaux blocs de stéarine, belles bougies d'acide stéarique, chandelles de suif, acide oléique, glycérine.

VIALON et COMP., à Lyon. — Exposition assez semblable à la précédente, en outre encore des savons.

SOUFFRICE et COMP., à Saint-Denis. — Suif, graisses, stéarine. Cette exposition offrait surtout de l'intérêt parce qu'elle montrait les utilisations diverses des déchets de boucherie, entre autres, un engrais animal dit *des boucheries et abattoirs de Paris*.

HOUZEAU, à Reims. — Graisses et savons préparés avec des déchets de cuisine, des os et des eaux grasses des foulonneries. Produits de la distillation sèche des os.

LAURENCIN, à Marseille. — Diverses sortes de très-beaux savons de Marseille et de savons blancs. Cette maison avait exposé aussi des bustes de M. Thiers taillés en savon blanc.

BOCK et DEFREY, à Paris. — Savons pour l'usage domestique et médical, ainsi que pour l'industrie.

CHATANAY, à Lyon. — Stéarine et savons.

ROUX, à Marseille. — Huiles et savons.

TRONCHET, à Marseille. — Huile d'olives et savons.

SIRAUDÉ, à Dijon. — Savons divers, très-bien réussis.

DEVIN, à Rouen. — Huile de pied de bœuf.

DEUTSCH et ALFROY et PAPIN, à Paris, EYNARD, à Lyon. — Huiles pour le graissage des machines.

MONTALAND, à Lyon. — Suif, stéarine, bougies, savons, cire brute et blanchie.

Belgique. — Très-faiblement représentée.

CLAUDE, à Bruxelles. — Huile de colza raffinée.

DES CRESSONNIÈRES, près de Bruxelles, DUBOIS, près de Charleroy, GOESSENS et VOETZ, à Wawre. — Savons pour la toilette et l'usage domestique.

VOOG, près de Bruxelles. — Diverses sortes d'huiles, huiles pour le graissage des machines.

Hollande. — DE JONGH et SCHYTEN, à Dortrecht. — Huile de colza et de lin. Tourteaux.

KRUYSMOLDER, à Amsterdam. — Huile de colza raffinée. Huiles pour les machines à coudre.

CATS, à Groëningen. — Huile de foie de morue préparée aux îles Lofoden.

FABRIQUE DE BOUGIES DE STÉARINE APOLLO, à Schiedam. — Bougies de stéarine, oléine, glycérine.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, numéros de mars, avril, mai, juin, juillet août et décembre 1874, et numéro de février 1875.

Manufacture royale de bougies de cire, à Amsterdam. — Cierges pour les usages du culte, bougies pour les signaux, oléine, glycérine.

Sanders et Comp., à Leyden. — Savons pour l'usage domestique et la toilette.

Danemark. — Holmblad. — Bougies de stéarine.

Fredens-Molle, Holm et Fils. — Fabriques d'huiles et de savons.

Clausen. — Suif et huile de poisson de l'Islande.

Tous ces exposants étaient de Copenhague.

Suède et Norvége. — Société des moulins a huile de Trollhatta. — Huile de graine de lin et tourteaux.

Fabrique be Lilijeholmen, près de Stockholm. — Stéarine, bougies stéariques, oléine, glycérine.

Mack, à Tromsoë, Stein, à Christiania. — Belles huiles de foie de morue.

Berger, de Hammerfest, Devold, Lauritz et Hoel, d'Alesund, Jordan, Kamstrup, Meyer et Comp., à Northeim, Stoltz, à Bergen, Moller, à Christiania, et la Société de commerce de Tromsoe avaient tous exposé différentes sortes et divers échantillons d'huiles de poisson.

Italie. — L'industrie des huiles et des graisses joue en Italie un rôle assez important; le grand nombre des exposants (50 pour la section III seulement) en faisait preuve. Dans ce nombre il y avait plusieurs maisons de premier rang, dans lesquelles les méthodes de fabrication ne laissaient que peu de chose à désirer.

Il est incontestable que dans les derniers temps l'Italie ait fait de grands efforts pour relever et développer les industries indigènes, et sous bien des rapports on est déjà arrivé à des résultats très-satisfaisants.

Passant sous silence le grand nombre de petits exposants d'huiles, surtout d'huiles d'olives, de savons de tout genre, de cire brute et raffinée, ainsi que de bougies de stéarine, de suif et de cire, nous ne citerons que les suivants.

Lanza frères, à Turin. — Grande fabrique de stéarine, de bougies et de savon à l'oléine. C'est en même temps une fabrique de produits chimiques, car elle prépare elle-même les matières nécessaires à sa fabrication, particulièrement l'acide sulfurique. La saponification se fait tant par la chaux que par l'acide sulfurique. Les acides gras provenant de cette dernière méthode sont distillés au moyen de la vapeur d'eau surchauffée. Les bougies de la maison Lanza sont de qualité excellente et très-répandues en Italie.

Oneto, à San-Pier-d'Arena, près de Gênes. — Huile de palmier, huile d'olive, et savons à l'oléine.

Salin, L. et Gazzagne, à Bari, déjà mentionnés dans la section I^re^. — Fabrique d'huile et de savon. La production en savon dont une partie fabriquée avec des huiles extraites de résidus au moyen du sulfure de carbone, surpasse 500,000 kilos par an.

Conté, à Livourne. — Savons de genres différents.

Zinno, à Naples, Abassi, à Caserta, Savorani, à Pise, Baldini, à Pérouse. — Cire et bougies de cire.

Russie. — Schmidt, à Riga. — Production de 39,000 pudds d'huile de lin et de colza, et de 14,000 pudds de tourteaux, d'une valeur de 380,000 roubles.

Prokhoroff. — Produit dans trois établissements différents (à Beter, à Kozlow et à Vownège) 100,000 pudds de suif, d'une valeur de 500,000 roubles; 60-80 ouvriers.

Panoff, Schaguine et Comp., à Saint-Pétersbourg. — Production de 150,000 pudds de suif (valeur 700,000 roubles), de 7,000 pudds d'albumine de sang (valeur 60,000 roubles), et de 15,000 pudds de sang desséché (valeur 15,000 roubles). 136 ouvriers.

Litiaguine, à Berdiansk et Bolschoï-Tokmok (Crimée). — Suif et chandelles de suif. Retire de la graisse de 50,000 moutons et 1,000 bœufs pour 400,000 roubles de suif. Produit 5,000 pudds de chandelles de suif. 405 ouvriers.

Le prince Voroutsoff, à Yalta (Crimée). — Huile d'olive.

Saline, à Kasan. — Huile de phoque.

Schultz, à Astrakhan. — Huile de hareng, colle forte.

Palitzen, à Saint-Petersbourg. — Huile de foie de poisson.

Pétroff, à Eletz. — Bougies de stéarine et savons. Production de 30,000 pudds de savons et 10,000 pudds de bougies, d'une valeur de 215,000 roubles. 100 ouvriers.

Bote, près de Minsk. — Stéarine et bougies de stéarine. Savons blancs et jaunes. Valeur de la production : 290,000 roubles. 110 ouvriers.

Kaiser et Goier, à Moscou. — Savons d'oléine et de résine, savons marbrés. Production : 200,000 pudds, d'une valeur de 750,000 roubles. 50 ouvriers.

Jonkoff, à Saint-Pétersbourg. — Production de 160,000 pudds de savons, d'une valeur de 544,000 roubles. 50 ouvriers.

Linde, à Saint-Pétersbourg, — Savons pour la toilette et à la glycérine. Pommades. D'une valeur de 140,000 roub'es.

Douriline, près de Kherson. — Suif de mouton. 40-50,000 pudds d'une valeur de 200 à 275,000 roubles. 150 ouvriers.

Goch, près de Varsovie. — Production de 22,500 pudds de bougies de stéarine, 2,000 pudds de glycérine, 6,500 pudds d'oléine, d'une valeur de 300,000 roubles. Machine à vapeur de 50 chevaux. 80 ouvriers.

Thomson, à Riga. — Huiles, graisses et savons fabriqués avec des os, des déchets de cuisine, et des résidus de bains de savon.

Graman et Talheim, à Riga. — Graisses pour voitures, savons de résine.

Le **Portugal** avait un exposant pour les huiles grasses, deux pour les savons.

L'**Espagne** avait pour les huiles grasses, surtout l'huile d'olive, vingt-trois exposants, pour la plupart d'Alicante, de Valence et de Murcie, pour les savons onze, pour la cire cinq, pour les bougies deux, et pour les huiles à machines un seul.

La Turquie en avait treize pour les huiles (huile d'olive et de sésame), vingt-cinq pour les savons, six pour la cire, et deux pour les bougies.

En **Roumanie** nous pouvons citer :

Simon, à Bukarest. — Cire blanche et jaune, belles bougies, fleurs et différents objets d'ornement en cire.

Fabrique de bougies de stéarine, à Galatz. — Acides stéarique et oléique, bougies de stéarine, glycérine, différentes sortes de savons.

Il y avait en outre pour les huiles et graisses trois exposants, pour les savons un, pour la cire neuf, pour la cire minérale et l'ozokérite trois, pour les chandelles de suif trois exposants.

En **Egypte**, le professeur Gastinel-Bey avait exposé onze espèces de matières grasses.

En **Chine**, il y avait du suif animal et végétal, des huiles de pois, de noix et de thé, et des savons.

Kialicha, à Shanghaï, avait exposé une collection complète des bougies de cire et de stéarine usitées en Chine. Les bougies de cire coulées en formes avaient surtout des formes fort originales et fantasques.

La Mission catholique en Chine avait exposé des surrogats de savon.

Le **Japon** avait quelques espèces de graisses, entre autres de la graisse d'ours, des huiles végétales, de l'huile de soya, de la cire végétale, d'abeilles et d'autres insectes, des bougies de cire.

Les exposants de la **Suisse** étaient les suivants :

Brunett et Comp., à Coire (Grisons). — Savon d'huile de Coire. L'usine, fondée en 1830, occupe en ce moment 8 ouvriers. A côté des savons, on y fabrique du suif et des chandelles de suif. Le savon se distingue par sa bonne qualité et son bon marché. Valeur de la production, 60,000 francs.

Frédéric Steinfels, à Zurich. — Cet établissement, fondé en 1832, est certainement la première et la plus importante fabrique de savon de la Suisse; en même temps on y produit du suif, des bougies de suif coulées au moule, et de l'huile tournante pour les teintures en rouge d'Andrinople. C'est à la maison Steinfels que revient le mérite d'avoir la première

introduit en Europe les machines perfectionnées américaines pour la fabrication des bougies. En 1858 elle en fit venir six et fonda un atelier mécanique (qui existe encore aujourd'hui à Lucerne, sous le nom de M. Gross) pour les construire; de là elles se répandirent bientôt dans tous les pays de l'Europe. Au moyen d'un mécanisme approprié, on retire à la fois 100 bougies des formes, on peut les couper à la hauteur qu'on désire, et comme les mèches sont enroulées au-dessous de la machine, on n'a besoin de les renouveler que toutes les deux ou quatre semaines.

L'établissement possède deux chaudières et une machine à vapeur, une grue hydraulique, trois pompes à vapeur (d'une force totale de 73 chevaux), des pompes pour les huiles, les savons et les lessives alcalines, des machines à presser et à couper les savons, des formes pour le savon, en fonte, de très-grandes chaudières pour la fabrication des savons avec chauffage direct ou à la vapeur, des chaudières à fondre le suif fermées hérmétiquement, etc. 36 ouvriers y sont occupés.

La production annuelle s'élève à environ 30,000 quintaux d'une valeur de 1,500,000 à 1,800,000 francs.

La maison Steinfels, dont l'exposition se distinguait par l'arrangement méthodique et le bon goût, avait envoyé à Vienne les produits suivants :

1° Savons pour la toilette fabriqués à froid (à la main).

2° Savon de glycérine transparent.

3° Savon à l'oléine pressé.

4° Savon de potasse pour les usages industriels, blanchîment, dégommage de la soie, fabrication des enduits pour les métiers de tisserands, etc.

5° Savon dur avec marbrure rouge naturelle.

6° Savon de résine dur, grenu, jaune clair.

7° Savon blanc dur, neutre, de texture grenue.

8° Savon résineux jaune clair neutre, grenu.

9° Savon demi-dur marbré en rouge.

10° Savon d'oléine neutre pour usages industriels. Ce savon a presque complétement remplacé en Suisse le savon d'oléine blanc de Marseille, tant employé dans la teinture en noir de la soie.

11° Savon neutre blanc à l'huile d'olive, dit *savon de Marseille*, employé en Suisse dans la teinture de la soie et dans la fabrication du rouge d'Andrinople au lieu du savon de Marseille véritable.

12° Savon demi-dur marbré en bleu.

13° Savon de résine jaune américain. La grande teneur en résine (100 pour 100) rend ce savon dur très-approprié aux usages domestiques.

14° Savon marbré fabriqué à froid.

15° Véritable savon dur de résine, naturellement marbré, un peu alcalin.

16° Savon blanc fabriqué à froid.

Toutes ces sortes étaient très-belles et témoignaient d'une fabrication intelligente. Les savons de résine furent particulièrement remarqués à cause de leur dureté, leur sécheresse et leur couleur claire; le savon d'oléine n° 10, fabriqué avec de l'acide oléique pur, à cause de sa pureté, sa neutralité, sa coloration et son odeur très-faibles; le savon d'huile d'olive (de Marseille) parce qu'il était complétement neutre, blanc, pur et d'une odeur agréable.

Le meilleur témoignage pour l'excellence des produits de la maison, c'est que, d'après l'aveu d'un membre français du jury, fort compétent dans ces matières, ils font une concurrence dangereuse et couronnée de succès aux savons de Marseille de la meilleure qualité.

H. Hauser et Comp., à Zurich. — Fabrication d'huiles pour les machines et le graissage. Avait exposé :

1° Huile pour graisser les machines, inodore, exempte de matières mucilagineuses et résineuses, et, ce qui est surtout à remarquer, complétement neutre. Elle est très-grasse au toucher, sans être visqueuse, et mérite sous ce rapport d'être préférée même à l'huile d'olive, parce qu'elle supporte pour le graissage des broches, des métiers à tisser, des arbres de

transmission, sans inconvénient l'addition d'une assez grande quantité d'huile minérale. Elle se fabrique au moyen d'un procédé qui, non-seulement lui enlève tout son acide, mais qui en empêche encore complétement la formation ultérieure.

2° Huile pour broches, inodore.

3° Huile pour machines à coudre, employable aussi pour les métiers à tapisserie et autres mécanismes délicats.

4° Huile pour armes à feu, conservant le mécanisme propre et sans résine, même après un long usage.

Cette maison avait malheureusement exposé ces produits, qui étaient réellement de qualité excellente, d'une façon si désavantageuse, qu'ils n'attiraient que fort peu l'attention des visiteurs.

Amblet et Poncet, à Genève. — Huile pour l'horlogerie et les appareils de précision. Avaient exposé deux grands flacons : l'un avec de l'huile pour graisser, l'autre avec de l'huile pour l'horlogerie, et quatre petits flacons avec des huiles de qualité tout à fait fine. Ces dernières étaient préparées avec la meilleure huile d'olive dont on avait extrait l'oléine complétement pure et exempte d'acide, au moyen d'un procédé particulier. Elles résistent sans se congeler à un froid de 15 à 20 degrés et se conservent sans altération pendant plusieurs années, sans se consumer ou s'évaporer, et sans se résinifier le moins du monde.

Cette maison date déjà de 1755.

Louis Vaucher, à Peseux (Neuchâtel). — Huile pour l'horlogerie. Avait exposé six flacons avec de l'huile de pieds de bœuf très-fine.

La moelle des pieds de bœuf n'est point, comme on le fait d'ordinaire, extraite au moyen de l'eau chaude, mais on la retire des os frais et on la sépare immédiatement de toute impureté (sang, fibrine, etc..), pour éviter toute trace de putréfaction ou de fermentation pouvant amener la décomposition des graisses. Puis la stéarine est séparée par un procédé particulier de l'oléine. La première sert au graissage des machines à coudre, tandis que l'oléine complétement pure et indécomposée, et parfaitement neutre, est employée dans l'horlogerie.

Cette oléine est très-estimée. Elle supporte un froid de 10 degrés sans se figer ou se solidifier. L'élévation de température ne l'épaissit ni ne la résinifie, et ne la rancit que fort lentement. Elle est en conséquence demandée surtout pour les pays tropiques, où on la préfère à l'huile dite *américaine*, et aux autres huiles usuelles.

La fabrication date de 1863.

B. — Produits de la distillation en vases clos.

Les matières premières les plus importantes soumises au procédé de la distillation en vases clos sont les suivantes :

Le pétrole, auquel on peut joindre les bitumes, les asphaltes, les poix et les résines minérales, l'ozokérite.

Les charbons de terre et les lignites, ou plutôt les goudrons provenant de leur distillation, les résines végétales, le bois et les os. (Ces derniers servent presque exclusivement à la fabrication du noir animal employé pour décolorer les liquides.)

La distillation du bois a déjà été traitée en grande partie dans les chapitres précédents, parce qu'un de ses produits principaux, l'acide acétique et ses sels, appartient à la catégorie des grands produits chimiques proprement dits.

La distillation des os ne constitue que rarement une industrie spéciale; en général elle est effectuée à côté de la fabrication des sels ammoniacaux et des engrais artificiels.

1° *Le Pétrole.*

C'est sans contredit l'Amérique du Nord (les États-Unis et le Canada) qui en produit le plus. Tout le monde connaît l'immense développement que l'exportation du pétrole américain a pris depuis treize ans, et l'influence qu'elle a eue sur beaucoup d'industries de notre continent. La production journalière des États-Unis (principalement la Pensylvanie occidentale, le Venango-Counti où se trouvent Oil-Creek, Titusville, etc.) est en moyenne de un million

et demi de litres. Autrefois le pétrole était exporté à l'état brut, aujourd'hui il est en général soumis à des raffinages et des distillations en Amérique même.

On obtient de cette manière :

a. Des hydrocarbures très-légers, bouillant à basse température et par conséquent très-inflammables (benzine de pétrole, kérosolène, néoline, ligroïne), qui trouvent des emplois divers, à l'éclairage dans des lampes de construction spéciale, au dégraissage en place du sulfure de carbone et de la benzine véritable, à l'extraction des huiles grasses des tourteaux et résidus de la presse, enfin à la carburation de gaz d'éclairage de qualité médiocre et ne brûlant pas avec assez de clarté.

b. Le pétrole proprement dit, bouillant entre 130-150 degrés, et employé dans nos lampes : dans beaucoup de contrées, surtout dans les petites villes et les bourgs, le pétrole a supplanté complétement les huiles grasses végétales (de colza, de navet et d'olive).

c. Les résidus, qui servent à fabriquer de la paraffine et des huiles de graissage minérales, ou un gaz d'éclairage très-riche en carbone et brûlant avec une flamme très-éclairante.

L'Oléophène Oil Comp., de New-York, avait exposé du kérosène; Stevenson brothers and Comp., à Philadelphie, de la paraffine raffinée; Ch. Pratt, de New-York, de l'huile astrale peu inflammable retirée du pétrole, à côté d'autres huiles à graisser minérales.

L'anthracène, fournie aujourd'hui en assez grande quantité par l'Amérique du Nord, manquait complétement.

Aux îles de *Cuba* et de la *Trinité* on trouve aussi du pétrole, mais surtout de l'asphalte et du bitume.

Après l'Amérique du Nord, la *Russie* est sans doute le pays le plus riche en pétrole. Il se rencontre surtout dans les environs de Bakou et à la presqu'île d'Apschéron, près de la mer Caspienne. La poix minérale (nephtagil), qui s'y trouve également et qui sert à la fabrication de la paraffine, est sans doute le résidu de pétrole évaporé à l'air.

Les exposants étaient les suivants :

Siemens frères, à Zarskoë-Kolodski (Transcaucasie).

Fabrique d'huiles minérales de Mouraïevna. — Huile pour les machines, pétrole, paraffine.

Fabrique chimico-technique, de Tourenguis. — Dérivés du goudron. Graisse pour machines et cuir. Vernis pour fer et bois.

Sidorow, en Sibérie. — Pétrole de Sibérie brut.

Jakovenko, à Odessa, avait exposé les modèles d'un appareil pour conserver le pétrole sous double pression hydraulique pour empêcher toute évaporation, et d'un appareil également à pression hydraulique pour mesurer le pétrole pour le débit en détail.

En **Roumanie** il y a de nombreux puits à pétrole dans les terrains tertiaires le long des Karpathes, fournissant environ 10 millions de litres de pétrole par an, qui est exporté à l'état brut ou raffiné. On trouve aussi beaucoup de poix minérale et d'ozokérite. Sept exposants avaient envoyé leurs produits à Vienne.

En **Galicie**, sur le versant septentrional des Karpathes, on trouve dans des conditions géologiques assez semblables à celles de la Roumanie, sur une longueur de 250 kilomètres, de nombreuses sources et de nombreux bassins de pétrole. (On en compte jusqu'à 5,000; mais pour beaucoup d'entre eux l'on s'est contenté de quelques travaux d'affleurissement; leur existence seulement est constatée et ils ne sont pas encore livrés à une exploitation régulière.) Ces bassins se rencontrent surtout dans les environs de Boryslaw. Il y a aussi des gisements considérables d'ozokérite, surtout dans les environs de Mœrisch-Oestrau.

Nous empruntons au rapport intéressant du professeur H. Schwarz, sur les corps gras, les détails suivants :

« Déjà en 1848 des entrepreneurs israélites avaient inauguré l'exploitation du pétrole; celle-ci prit une plus grande extension depuis 1853; mais elle fut pratiquée d'après une méthode tout à fait irrationnelle et barbare et occasionnant de grandes pertes en matière. On faisait des puits de peu de profondeur, on n'exploitait que les couches supérieures des

schistes pétrolifères, et après qu'on eut épuisé les environs les plus prochains du puits, on le quittait et on creusait d'autres puits. En général on laissait seulement égoutter les schistes. plus rarement on les délayait avec de l'eau pour séparer le pétrole qui alors montait à la surface.

Peu à peu l'exploitation devint cependant plus rationnelle, de sorte qu'en 1866 elle s'éleva à la hauteur de 166,000 quintaux de pétrole (d'après d'autres, même de 182,000 quintaux), et 50.400 quintaux d'ozokérite. Depuis elle est retombée à 70,000 quintaux de pétrole.

Un ancien pharmacien, M. Lukasiewisz, a beaucoup contribué au développement de cette industrie; il a creusé à Bobrka 35 puits, dont quelques-uns jusqu'à une profondeur de 700 pieds, et dans les grandes profondeurs il fut le premier à introduire le système de fonçage américain.

Quelques-uns de ces puits ont fourni par jour jusqu'à 100 quintaux de pétrole dont le poids spécifique était de 0.7 à 0.9.

Dans les années 1854 à 1872, le prix du pétrole variait sur le marché de Lemberg entre 5 $^3/_4$ et 7 florins d'Autriche.

Il paraît certain qu'il y a encore de grandes quantités de produits bruts qu'on pourra retirer facilement si on opère d'une manière rationnelle, et qui se laisseront purifier au moins aussi facilement que les huiles américaines.

Le pétrole de *Bobrka* ne contient pas de paraffine, sa formule serait $C^{25}H^{25}$ (?), il marque 33 degrés à l'aréomètre de Baumé et fournit :

Huile d'éclairage à 40 degrés, première qualité........	50	pour 100.
Huiles très liquides, deuxième qualité................	10	—
Huiles lourdes employables encore pour l'éclairage.....	10	—
Goudron pour graisse à voitures......................	10	—
Résidu et perte......................................	20	—
	100	pour 100.

Le pétrole de *Boryslaw* marque 48 à 50 degrés Baumé, il contient beaucoup de paraffine et fournit à la distillation :

Huile d'éclairage à 32 degrés, première qualité.....	50	pour 100.
Huiles très-liquides................................	20	—
Paraffine...	8	—
Goudron...	8	—
Résidus...	14	—
	100	pour 100.

Quatorze exposants avaient envoyé des échantillons de pétrole brut et raffiné. L'ozokérite se trouve dans les environs de Boryslaw et de Dzwiniaq (près de Solotwina) en si grande quantité, qu'on peut conclure à des gisements très-puissants et très-riches dont l'exploitation sera sans doute fort lucrative. L'ozokérite est brun jaunâtre; si on la malaxe dans la main, elle devient jaune clair; elle fond à 75° centigrades et possède un poids spécifique de 0.95. Elle contient 86 pour 100 de carbone et 14 pour 100 d'hydrogène.

Le prix est de 8 à 8 $^1/_2$ florins d'Autriche par *cwt* = 50 kilogrammes.

Par une distillation rationnelle 100 quintaux fournissent :

Huiles d'éclairage à 40 degrés.....	39	pour 100.
Paraffine pure.....................	36	—
Goudron utilisable.................	10	—
Résidus............................	15	—
	100	pour 100.

Parmi les exposants de pétrole et d'ozokérite nous citerons :

Wagenmann et Comp., à Vienne. — Belle exposition de l'industrie du pétrole et de l'ozokérite. Huile à graisser les machines, employée par la plupart des chemins de fer; graisses pour le cuir; paraffine purifiée d'après un procédé particulier, par extraction. L'usine ne consomme pas seulement du pétrole indigène, mais encore du pétrole d'Amérique. 150 ouvriers.

Société anonyme galicienne pour la distillation des naphtes, à Przamysl. — Avait exposé de la cire fossile et de la paraffine en blocs, en lamelles et en cristaux; des bougies coulées au moule, des huiles et graisses pour machines et pour voitures, des huiles de naphte, et pour la fabrication du gaz. Consomme annuellement 15,000 quintaux de cire fossile et 90,000 quintaux de pétrole. 60 ouvriers.

Dingler et Comp., à Maehrich-Ostrau. — Fabrication de bougies de paraffine et d'huiles de pétrole. Ozokérite, pétrole, paraffine et bougies de paraffine.

La Société anonyme de Boryslaw avait exposé dans une grande armoire une collection d'ozokérites de provenances différentes, qui montrait comment on la trouve souvent mélangée avec le sel de gemme et le sulfate de chaux; puis de l'ozokérite refondue, du pétrole de Galicie, etc.

Hochstetter et Comp., à Floridsdorf, près de Vienne. — Fabrication de produits servant à l'éclairage au moyen de l'ozokérite. Paraffine en lamelles et en blocs, bougies de paraffine, huiles, benzine, huiles et graisses à machines. Cette maison possède aussi à Boryslaw un établissement où l'on fond l'ozokérite; elle consomme annuellement 16-20,000 quintaux d'ozokérite et 5-6,000 quintaux de pétrole. 100 ouvriers.

M. Hochstetter, un des industriels les plus actifs de l'Autriche, est en outre copropriétaire de la fabrique de soude de Kruschow, des fabriques d'huile minérale du chemin de fer de l'Etat en Hongrie, et de la fabrique de prussiate de potasse de Brüna.

Lukasiewitz (Ignace), à Bobrka, près de Krosno. — Huile minérale brute, benzine, pétrole, huiles à graisser, asphalte. 200 ouvriers.

Gantenberg, Lauterbach et Goldhammer, à Drohobyez (Galice). — Huile minérale, cire minérale, naphte, paraffine, lames de paraffine et bougies. Huile bleue verdâtre et d'égouttage, résidus de naphte. 80 ouvriers.

Delaval et Pleissen (Grybow). — Échantillons d'huiles de Galicie. Roches pétrolifères. Carte des terrains pétrolifères du centre de la Galice.

C. Otto, de Francfort-sur-l'Oder, avait exposé de l'ozokérite dans ses différentes phases de blanchissage sous forme d'un piédestal à plusieurs assises dont la partie la plus basse était formée par le produit brut, tandis que le tout était surmonté par une colonne d'ozokérite complétement pure, blanche-jaunâtre et ressemblant à de la paraffine.

Dans l'**Empire allemand**, le pétrole et l'asphalte ont été trouvés et exploités dans le Hanovre (à Bentheim, à Hanovre et à Peine), et dans l'Alsace, près de Bechelbronn et de Lobsann; cependant c'est plutôt le pétrole de la Pensylvanie qui y est raffiné et consommé.

Dittler et Herbst, de Hambourg, avaient exposé du pétrole et de ses dérivés.

En **Italie** le pétrole et la poix minérale se trouvent à différents endroits, par exemple en Sicile, dans les Abruzzes, près de Tocco et Pescara, dans l'Emilie près de Piacenza, à Parme et à Modène, le plus souvent accompagnés de gypse, de soufre, de sel marin, de liquides et quelquefois aussi de dégagements d'hydrocarbures gazeux. Jusqu'à présent l'exploitation a été fort restreinte.

L'Istituto Tecnico de Modica, près de Syracuse, avait exposé de l'huile minérale brute et raffinée, ainsi que les roches qui la contiennent.

En **Suisse**, un asphalte de qualité excellente se trouve au Val-de-Travers et y est exploité sur une grande échelle.

2° *Lignites et goudrons dérivant des lignites.*

Avant la découverte des sources de pétrole américaines, l'industrie des huiles minérales et des goudrons de lignites s'était développée sur une assez grande échelle dans plusieurs pays de l'Europe, et un grand nombre d'huiles de schiste, de lignite et de tourbe avaient été livrées au commerce. L'importation extrêmement considérable de pétrole de qualité excellente et la baisse de prix des huiles minérales de qualité inférieure, qui en résulta, a fini par amener la ruine de toutes les fabriques travaillant avec des matières premières pauvres.

Cependant, en Angleterre la distillation du boghead et, en Thuringe celle de la lignite de couleur claire ont pu se maintenir à cause de la qualité excellente des huiles d'éclairage et de la grande quantité de paraffine qu'elle fournit.

Le boghead écossais ou charbon de Torbanehill (ainsi que le charbon exposé par la Société des Mines de charbon de Murajew, dans le gouvernement de Rjaesan, en Russie) fournit, par une distillation lente et à une température pas trop élevée, jusqu'à 50 pour 100 d'un goudron très-riche en huiles bouillant à haute température et ayant cependant un poids spécifique assez bas. Ces deux qualités réunies en font un agent d'éclairage excellent brûlant avec une flamme très-éclairante et n'offrant pourtant aucune espèce de danger. Le gaz qui se forme en même temps donne une lumière très-brillante, et pour cette raison on mélange souvent dans les usines à gaz du boghead au charbon de terre ordinaire. 20 quintaux de boghead peuvent fournir jusqu'à 15,000 pieds cubes de gaz, tandis que le meilleur charbon de Newcastel, le cannelcoal, n'en fournit que 11 à 12,000.

Le goudron du boghead contient en outre une proportion assez forte de paraffine.

La *Paraffin Light and mineral Oil Comp.*, de Young. qui distille le boghead sur une très-grande échelle, avait exposé à Vienne les différentes huiles à brûler et à graisser qui en dérivent, de la paraffine brute et raffinée, des bougies et des huiles de paraffine, des sels ammoniacaux, etc.

L'industrie de la paraffine et des huiles minérales en Saxe-Thuringe date de 1855-1856.

On distille une lignite de couleur brun-clair se présentant en poudre assez fine et qui se rencontre en nids et gisements peu étendus. Elle se distingue par sa grande teneur en hydrogène, 11 pour 100; elle fond sous l'influence de la chaleur et l'alcool bouillant en extrait une résine fondant à environ 70 degrés et ressemblant à l'ozokérite. Cette lignite est soigneusement séparée de la lignite ordinaire de couleur plus foncée qu'on y rencontre en même temps, et est soumise à la distillation à une faible chaleur rouge dans des cornues en fer horizontales ou verticales; elle fournit alors 16 pour 100 d'un goudron d'un poids spécifique assez faible, mais se distinguant par sa grande teneur en paraffine, et formant même à la température ordinaire une masse butyreuse pas trop colorée.

En raffinant les goudrons, les fabricants se sont surtout efforcés, et avec raison, d'obtenir le plus grand rendement en paraffine fondant à une température aussi élevée que possible. On y arrive en faisant sortir les vapeurs le plus vite possible des appareils de distillation, en évitant des rectifications inutiles, et en traitant les goudrons directement avec un peu d'acide sulfurique et en les distillant après sur de la chaux. La paraffine est divisée en deux qualités: l'une dure, peu fusible (entre 45 degrés et 60 degrés), servant à la fabrication des bougies; l'autre molle, très-fusible (32 degrés à 45 degrés) qu'on mélange avec de la cire ou de l'acide stéarique, dont elle empêche la cristallisation, ou qu'on utilise dans la fabrication des allumettes chimiques pour l'imprégnation des buchilles.

En 1861, on a fabriqué en tout 15,000 quintaux de paroffine et 64,000 quintaux d'huiles minérales.

En 1871, dans la Saxe-Thuringe seule, 41 distilleries de goudron, avec 1,350 ouvriers, produisaient, dans 610 cornues verticales et 1,844 cornues horizontales, 676,480 quintaux de goudron. 17 raffineries, avec 1,318 ouvriers, produisaient avec 707,350 quintaux de goudron brut, du photogène, de l'huile solaire, de l'huile de paraffine, de la paraffine et de l'asphalte, et en retiraient 100,000 quintaux de paraffine, 300,000 quintaux d'huiles minérales, 90,000 quintaux d'huiles de paraffine qui servent principalement à la fabrication des graisses à voitures et à machines, ou qu'on utilise conjointement avec les résidus de distillation d'autre provenance, à la fabrication d'un gaz d'éclairage brûlant avec une flamme très-éclairante et qui s'obtient facilement dans des appareils peu coûteux. La valeur totale de la production peut être estimée à 3 millions de thalers.

Cette branche d'industrie occupe en outre un grand nombre de fabriques de machines, de fonderies d'étain, de chaudronneries, etc. Elle consomme environ 12,890,800 hectolitres de charbon pour la distillation, environ 80,000 quintaux d'acide sulfurique et 15,000 quintaux de soude caustique pour la purification des produits bruts; une grande quantité de caisses, de tonneaux, de ballons de verre, de papier, est en outre requise pour l'emballage des divers produits.

Les huiles pour l'éclairage sont employées presque exclusivement dans les environs des lieux de la production, dans le royaume de Saxe et en Autriche. Les huiles de paraffine de

couleur claire ou foncée sont employées dans toute l'Allemagne et en Autriche comme agents de graissage, et dans les derniers temps elles servent aussi avec avantage à la fabrication du gaz d'éclairage.

Un quintal de ces huiles fournit environ 30 mètres cubes d'un gaz d'éclairage d'un pouvoir lumineux triple ou quadruple de celui du gaz de houille ordinaire.

La paraffine est consommée pour la moitié en Allemagne même; l'autre moitié est livrée à l'exportation. Anciennement les agents chimiques employés à purifier les produits bruts étaient rejetés après l'usage; maintenant on travaille d'une manière plus rationnelle et plus économique. La soude ayant déjà servi est évaporée à siccité et fournit du carbonate de soude régénéré par calcination; quelquefois aussi on la neutralise avec l'acide sulfurique et l'on obtient du sulfate de soude et de l'huile de créosote.

L'acide sulfurique, qui avait également servi à purifier les produits du goudron, sert, après séparation du goudron qui y était dissous, à la fabrication des superphosphates et des sulfates d'ammoniaque et de fer. Les résidus du goudron sont brûlés et fournissent du noir de fumée.

Les exposants pour l'industrie des lignites étaient :

Hubner, à Zeitz. 318 ouvriers.

La Société anonyme de la Saxe-Thuringe, à Halle. 573 ouvriers.

La Société anonyme de Werschen-Weissenfels. 207 ouvriers.

La Fabrique d'huiles minérales et de paraffine de Koenig et Comp. 75 ouvriers.

A. Riebeck, à Halle. 880 ouvriers.

Bunge et Corte, à Ober-Roblingen, 40 ouvriers.

Vehrigs et Fils, à Tauchorn. 316 ouvriers.

Rossner, Schneider et Comp., à Zeitz. 292 ouvriers.

Suckow, de Breslau, avait exposé un appareil pour convertir les huiles lourdes en gaz d'éclairage.

3° Les houilles et les goudrons de houille.

Lorsqu'on distille les houilles grasses brûlant avec une longue flamme (cannelcoal) dans le but de fabriquer du gaz d'éclairage, on obtient comme produit secondaire, en outre du coke et de l'eau ammoniacale, 5 à 12 pour 100 d'un goudron lourd qui, à l'encontre du goudron léger de lignite, ne contient ni pétrole ni paraffine, mais en revanche de la benzine, du toluène, beaucoup d'acide phénique, de la naphtaline et de l'anthracène.

Comme l'éclairage au gaz est très-répandu, la production du goudron de houille est aussi très-considérable.

A Londres seul, 30 millions de quintaux de houille sont employés à la fabrication du gaz, 200 millions dans toute l'Angleterre et environ 500 millions dans tous les pays ensemble. Si l'on admet qu'en moyenne le charbon fournit 8 pour 100 de goudron, la production annuelle en goudron serait donc de 40 millions de quintaux. En beaucoup d'endroits ce goudron n'a point d'emploi, ou bien il sert comme combustible; une petite partie est employée à la fabrication de cartons goudronnés et d'autres matériaux pour la couverture des toits, à la préparation de l'asphalte, des tubes d'asphalte, à l'imprégnation et à l'enduit du bois, à la désinfection, etc.

Dans les pays les plus avancés sous le rapport de la science et de l'industrie, surtout en Angleterre, en France, en Allemagne et en Belgique, la distillation du goudron de houille a atteint un développement considérable et fournit à l'état de pureté parfaite toute une série de produits du plus haut intérêt, qui forment la base de la fabrication des matières colorantes artificielles. Il y a environ quatre ans on procédait encore de la manière suivante : on distillait à une chaleur modérée surtout les corps les plus légers et les plus volatils, les huiles légères (9-12 pour 100), puis à une chaleur plus forte les huiles lourdes (20 à 35 pour 100), et on obtenait comme résidu de la poix molle et de la poix dure.

Les huiles légères donnent, par des rectifications répétées et un traitement ultérieur par l'acide sulfurique et la soude caustique, de la benzine (contenant plus ou moins de toluène et de xylène et possédant en conséquence un point d'ébullition plus ou moins élevé), de

l'acide phénique et de la naphtaline. Les huiles lourdes contenant l'acide phénique et la créosote, et appelées aussi à cause de cela huiles de créosote, laissent déposer par le refroidissement, au bout de quelque temps, une masse butyreuse contenant de l'anthracène et appelée *green-grease*; elles étaient employées surtout à l'imprégnation des traverses de chemins de fer. La poix molle ou dure avait des emplois multiples, soit pour la fabrication des asphaltes artificiels pour les trottoirs, soit pour celle d'un charbon artificiel pressé; elle servait aussi à l'imprégnation des briques pour les rendre impénétrables à l'humidité et inattaquables par les acides, etc.

Le principal emploi de la benzine est sa conversion d'abord en nitrobenzine et par suite en aniline, cette dernière est appelée légère ou lourde, selon qu'elle contient plus ou moins de toluidine et de xylidine, provenant de la teneur de la benzine en toluène et xylène.

Depuis la découverte de la synthèse de l'alizarine artificielle au moyen de l'anthracène, l'extraction de ce dernier corps du goudron est devenue une branche d'industrie importante.

L'espace restreint nous défend de traiter ici en détail tous les perfectionnements introduits dans la préparation des nombreux dérivés de la houille dans ces dernières années; nous n'en ferons que mentionner brièvement les plus importants.

L'acide phénique ou phénol, qu'on trouvait autrefois dans le commerce seulement sous forme d'un liquide huileux, est préparé maintenant en grandes quantités, blanc et cristallisé et dans un état de pureté parfaite; ses propriétés antiseptiques lui ont assuré un rôle important dans la médecine et en pharmacie.

C'est au professeur Calvert, de Manchester, que revient le mérite d'avoir contribué le plus à la purification en grand de l'acide phénique. Malheureusement ce savant éminent, qui était encore comme membre du jury à Vienne, y tomba malade et fut trop tôt arraché à la science. Il avait exposé dans la section anglaise de grandes quantités d'acide phénique dans tous les degrés de pureté; des produits pharmaceutiques et cosmétiques phéniqués (des savons, des pommades, des solutions aqueuses et alcooliques) et enfin des matières colorantes dérivant de l'acide phénique, telles que l'acide picrique, l'aurine, la coralline, etc. Des tissus variés teints avec ces couleurs étaient également exposés.

Pour la préparation de certaines couleurs comme le noir et le bleu d'aniline, il faut, pour obtenir les nuances les plus belles, employer de l'aniline presque pure; pour d'autres il faut de la toluidine pure, pour d'autres enfin (comme par exemple la fuchsine) il faut, pour obtenir le plus grand rendement possible, employer des mélanges en proportions définies d'aniline et de toluidine. Ces bases, si elles sont mélangées, sont très-difficilement séparables tant à cause de leurs points d'ébullition élevés, qu'à cause de leurs propriétés physiques et chimiques peu divergentes. M. E. Kopp avait proposé en conséquence, il y a déjà une série d'années, de préparer à l'état de pureté la benzine et le toluène qui sont bien plus facilement séparables, et de se servir à cet effet des analyseurs et des déphlegmateurs employés dans les grandes distilleries d'alcool. Cette proposition a été peu à peu acceptée par la pratique industrielle, et à Vienne un grand nombre d'exposants, surtout de l'Allemagne, avaient exposé de la benzine, du toluène, du xylène, de la nitrobenzine, du nitrotoluène à l'état de pureté la plus parfaite; au moyen de ces corps il était facile alors de préparer de l'aniline, de la toluidine et de la xylidine chimiquement pures. L'anthracène brute et raffinée et dans tous les états intermédiaires de pureté était aussi représentée par de nombreux échantillons. Depuis que M. E. Kopp, dans un travail étendu sur l'anthracène et ses dérivés, publié dans le *Moniteur scientifique*, eut fait voir que la poix de la houille contient encore des quantités notables d'anthracène qu'on peut en retirer par la distillation sèche, et qu'il eut décrit les procédés d'extraction et les appareils appropriés à cet usage, on pousse dans beaucoup d'endroits la distillation du goudron jusqu'au coke pour obtenir la plus grande quantité possible de l'anthracène, devenue maintenant si importante comme matière première de la fabrication de l'alizarine atificielle.

Parmi les exposants français nous citerons :

Dehaynin, à Paris. — Un des plus grands distillateurs de goudron de l'Europe. Il avait exposé des benzines très-belles, du toluène, de la poix, des huiles légères et lourdes, de la naphtaline, de l'acide phénique, de l'anthracène, etc., etc.

Compagnie Parisienne pour le chauffage et l'éclairage au gaz. — Goudron, eaux ammoniacales et produits qui en dérivent; huiles pour l'éclairage, benzines, toluène, acide phénique, naphtaline, nitrobenzine, aniline, sulfate d'ammoniaque, anthracène, etc.

Vedlès, pont d'Asnières-Clichy, près Paris. — Un des fabricants d'aniline les plus importants. Avait exposé du goudron, des huiles de goudron, de la benzine pure, du toluène pur, de la nitrobenzine, du nitrotoluène, de l'aniline, de la toluidine, de la méthylaniline, de la diphénylamine, du chlorure de benzyle, etc., et les matières colorantes dérivant de ces corps. Cette exposition était très-complète et donnait une image très-nette de l'état actuel de l'industrie du goudron.

L'**Allemagne** avait exposé les produits du goudron et leurs dérivés dans une richesse et une variété d'échantillons et dans un état de pureté si grande que le premier rang dans cette industrie ne saurait lui être contesté. La plupart des grands fabricants de matières colorantes artificielles avaient exposé, en outre des couleurs, les matières premières servant à leur préparation, la benzine, le toluène et l'anthracène, tous les produits intermédiaires jusqu'au produit pur, ce qui formait un spectacle aussi beau qu'intéressant et instructif. Cependant ce n'est qu'à la section V que nous aurons à en parler.

Docteur Martius et docteur Mendelssohn-Bartholdy, Société de fabrication d'aniline, à Rummelsburg, près de Berlin. — Cet établissement, fondé en 1867 et dirigé par d'éminents chimistes, fabrique de la benzine, du toluène, de la nitrobenzine, du nitrotoluol, de l'aniline, de la toluidine, du binitrobenzol et toluol, du chlorure de benzyle, de l'acide nitrique, et comme spécialité des méthylanilines et de l'hydrate de chloral cristallisé. Il consomme par an 20,000 quintaux de produits bruts et la valeur de la production s'élève à 300,000 thalers. 43 ouvriers, 1 machine à vapeur et 30 chevaux.

Comme curiosité scientifique nous citerons encore un bocal de toluidine synthétique, obtenue par transposition moléculaire de la méthylaniline, d'après l'intéressante réaction de MM. Hofmann et Martius. Le chlorhydrate de méthylaniline $C^6H^5N - \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ H. \end{matrix} \right\} HCl$, chauffé pendant plusieurs heures à environ 300 degrés, se change en chlorhydrate de toluidine $C^6H^4CH^3N - \left\{ \begin{matrix} H \\ H, \end{matrix} \right\} HCl$.

J.-W. Weiler et Comp., à Cologne. — Fondé en 1861. Distillation de benzine. On y prépare de la nitrobenzine, du nitrotoluène, des anilines, des toluidines ainsi que la plupart des autres dérivés du goudron de houille, tels que phénylène-diamines, la naphtaline, l'anthracène, le carbazol, l'acide phénique, le phénanthrène, etc. Spécialité : aniline et toluidine chimiquement pures. L'acide sulfurique, résidu des purifications, sert à la fabrication de sulfate de fer.

En 1871 l'établissement consommait 50,000 quintaux de benzine, d'acide sulfurique, d'acide nitrique et de fer, et produisait 20,000 quintaux de produits purs. 70 ouvriers, 2 machines à vapeur.

Brœnner's, à Francfort. — Dérivés du goudron. Benzine (très-connue en Allemagne sous le nom de *liqueur à dégraisser de Brœnner's*). Acide phénique, anthracène, alizarine artificielle. Noir de fumée pour l'impression, pour la fabrication des toiles cirées et des articles de caoutchouc. Appareils pour l'éclairage au gaz. Alun de chrome provenant des résidus de la fabrication de l'anthraquinone. L'établissement existe depuis 1846.

Rudolf, à Höchst (Hesse-Nassau). — Fondée en 1864. Distillation de goudron de houille et de pétrole. Benzine, naphtaline, acide phénique et créosote. Vernis. Noir de fumée et asphalte. Spécialité noir de fumée très fin préparé au moyen de la naphtaline. Valeur de la production, 40,000 florins. 14 ouvriers.

Blumberg et Comp., à Oberhausen (Westphalie). — Goudron de houille et dérivés des résines. Huiles pour les machines. Spécialité papiers à l'asphalte pour la couverture des toits et agents de désinfection.

Leye, à Bochum (Westphalie). — Fondé en 1857. Distillation de goudron de houille et de résines. Benzines, anilines, anthracène, etc. Spécialité tubes d'asphalte en papier sans fin et

imbibé avec du goudron épaissi, pour les conduits d'eau et de gaz. Ces tubes sont à bon marché, solides et faciles à transposer. 70 ouvriers, 9 machines à vapeur de 28 chevaux, 2 chaudières à vapeur.

Rutgens, à Breslau. — Quatre établissements fondés de 1860 à 1869. Il distille 125,000 quintaux de goudron de houille, et emploie les huiles lourdes contenant l'acide phénique à l'imprégnation des traverses de chemins de fer; cependant il fait à cet effet aussi usage de chlorure de zinc.

Exposition de benzine très-belle, d'acide phénique cristallisé, etc.

En **Autriche**, la distillation du goudron associée à la fabrication de la benzine, de l'aniline et des matières colorantes artificielles n'existe encore nulle part. Seuls Mayer et Moeller, de Vienne, avaient exposé quelques dérivés du goudron de houille, surtout des huiles à graisser.

Dans les autres pays nous n'avons non plus à citer aucun exposant appartenant à cette catégorie de produits.

(*La suite du* Rapport *prochainement.*)

ANALYSE DES MINERAIS DE NICKEL ET DE COBALT.

Par R. Fresenius.

Les diverses analyses des minerais de nickel et de cobalt présentent si souvent entre elles des écarts considérables, que l'imperfection des méthodes employées peut seule les expliquer.

Dans une analyse particulièrement importante, j'avais trouvé 19.63 pour 100 de nickel et de cobalt; un autre chimiste avait obtenu 21.55, - 21.84, - 21.86, - 21.86 et 22.12 pour 100, soit en moyenne 21.85; un troisième enfin avait trouvé 25.46. Je parvins à obtenir communication de la méthode par laquelle avait été obtenue la moyenne 21.85. En voici la description exacte.

Je la reproduis textuellement :

« Une quantité exactement pesée de minerai de nickel fut fondue au creuset de porcelaine avec huit fois son poids d'un mélange à parties égales de soufre et de carbonate de soude; la masse fondue fut reprise par l'eau froide, et les sulfures en grains cristallins ainsi obtenus furent séparés par le filtre et lavés; l'arsenic et l'antimoine passèrent dans la liqueur filtrée. Après la combustion du filtre, le résidu fut arrosé avec de l'acide nitrique fumant, et le tout évaporé à sec. La petite quantité de sulfate de plomb qui se forma alors ne fut point filtrée, mais on fit passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide, jusqu'à saturation. La liqueur séparée par le filtre du sulfure de cuivre et du sulfure de plomb fut concentrée par évaporation; le protoxyde de fer fut oxydé par le chlorate de potasse et l'on ajouta un peu d'acide chlorhydrique. La liqueur réduite à un faible volume fut complétement précipitée à froid par le carbonate de soude. On ajouta ensuite de l'acide acétique goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il se fût formé une dissolution brune tout à fait limpide d'acétate de sesquioxyde de fer et d'acétate de protoxyde de nickel. Cette liqueur étendue avec une grande quantité d'eau froide abandonna à l'ébullition tout l'oxyde de fer, absolument libre de nickel.

Cet oxyde de fer, lavé avec soin par affusion d'eau bouillante et filtré, fut redissous et soumis au même traitement, ce qui permit de constater qu'il était absolument pur et exempt de nickel.

La solution pure de nickel ainsi obtenue fut chauffée jusqu'à voisinage de l'ébullition et mélangée avec un léger excès de potasse caustique pure. L'hydrate, lavé suivant les règles ordinaires, fut desséché, calciné et réduit dans le creuset de Rose par du gaz hydrogène pur. Le métal ainsi obtenu fut lavé sur un petit filtre, avec de l'eau bouillante, de manière à enlever toute trace d'alcali, chauffé une seconde fois dans un courant d'hydrogène après com-

bustion du petit filtre et pesé alors. La petite quantité de silice qu'il retenait fut déterminée par dissolution du métal et évaporation à sec, puis retranchée du résultat.

En m'indiquant le procédé qui vient d'être exposé, on m'avait remis en même temps la matière pulvérisée dont l'analyse avait donné en moyenne 21.85 pour 100 de nickel et de cobalt, et l'on m'avait prié de recommencer le dosage avec cet échantillon, car le nombre 19.63 avait ét obtenu avec une autre partie du même minerai de nickel. Je repris donc ce travail en me proposant de soumettre la méthode en question à une critique approfondie, de manière à reconnaître d'où provenait cette différence de plus de 2 pour 100; et j'y suis parvenu comme on le verra par la suite.

PREMIÈRE ANALYSE.

1gr.7454 de la substance finement pulvérisée furent fondus, comme il a été dit, avec du soufre et du carbonate de soude; on lava les sulfures avec de l'eau, puis on les dessécha et calcina à l'air, de manière à brûler le filtre. Ces sulfures ayant été traités à l'ébullition par l'acide nitrique fumant, tout le nickel ne passa pas dans la dissolution. Pour fixer ce point, la dissolution nitrique (A) fut examinée à part, et le résidu insoluble dans l'acide nitrique fut dissous dans l'acide chlorhydrique. J'appellerai *a* cette solution chlorhydrique.

Cette circonstance ne se serait sans doute pas présentée, ou tout au moins aurait-elle été beaucoup moins sensible, si l'on n'avait calciné que le filtre à l'air, au lieu de calciner le précipité avec le filtre.

La description précédente n'indique pas d'une manière certaine comment l'auteur opérait,

Le métal réduit de la dissolution nitrique par la méthode ci-dessus s'élevait à.		18.36 pour 100.
La silice séparée du métal s'élevait à		1.03 —
Reste..................		17.33 pour 100.
Le métal réduit de la dissolution chlorhydrique *a* formait............	4.71	
La silice..	0.32	
Reste...........	4.39, ci	4.39 —
Total............................		21.72 pour 100.

c'est-à-dire un nombre coïncidant presque complétement avec celui qu'avait trouvé l'auteur de la méthode.

Les dissolutions de A et de *a*, exemptes d'acide silicique, furent alors réunies, mélangées avec un excès considérable de carbonate d'ammoniaque, et maintenues longtemps en digestion à la température de 50° centigrades. Le précipité fut filtré, redissous dans l'acide chlorhydrique et mélangé d'ammoniaque; le nouveau précipité, séparé par le filtre, fut calciné à l'abri de l'air, puis réduit dans un courant d'hydrogène et pesé.

Il s'élevait à 1.69 pour 100, et consistait en alumine, oxyde de fer et chaux.

Les deux liquides filtrés ammoniacaux furent acidulés faiblement par l'acide acétique, additionnés d'un peu d'acétate de soude, puis de sulfure d'ammonium, chauffés légèrement, séparés du précipité, et cette opération renouvelée avec la liqueur filtrée jusqu'à ce que celle-ci fût complétement exempte de métaux lourds. Après ébullition avec l'acide chlorhydrique et séparation du soufre, le liquide additionné d'ammoniaque et de phosphate de soude donna un précipité considérable de phosphate ammoniaco-magnésien. D'après le poids du phosphate, on calcula 0.37 pour 100 de magnésie.

Enfin on ne put déceler dans le précipité des sulfures de nickel et de cobalt que des quantités insignifiantes de manganèse et de zinc.

Parallèle.

Nickel et cobalt exempt de silice, mais encore impurs			21.72 pour 100.
A déduire	Fer, alumine et chaux....................	1.69 pour 100	
	Magnésie..................................	0.37 —	
	Soit..............	2.06 pour 100, ci	2.06 —
Reste nickel et cobalt avec traces de zinc et de manganèse			19.66 pour 100.

DEUXIÈME ANALYSE.

Matière employée, 1.7093.

Produit total de la réduction		22.44 pour 100.
Acide silicique y contenu		0.59 —
Reste		21.85 pour 100.
A déduire { Alumine, fer et chaux	1.92 pour 100	
A déduire { Magnésie	0.32 —	
Soit	2.24 pour 100, ci	2.24 —
Reste nickel et cobalt avec trace insensible de magnésie et de zinc		19.61 pour 100.

Cet exposé fait voir clairement que les analyses exécutées par la méthode plus haut indiquée donnaient les mêmes résultats que ceux qui avaient été obtenus par l'auteur de la méthode, et de plus, que ces résultats comportaient une erreur de 2 centièmes au-dessus du chiffre réel, parce que, indépendamment du nickel, du cobalt et de la silice, le produit de la réduction contenait encore de l'alumine, du fer, de la chaux et de la magnésie.

Je donnerai maintenant le procédé que j'emploie toujours et que je fais également employer pour l'analyse des minerais contenant du nickel et du cobalt, bien que ce procédé ne contienne pas de nouvelles méthodes de séparation; l'innovation ne consiste que dans une combinaison particulière des méthodes anciennes et reconnues comme bonnes. Il y a aussi un procédé nouveau pour séparer le zinc du nickel et du cobalt. J'examinerai d'abord le cas où l'on ne veut doser que le nickel et le cobalt.

On traite le minerai ou le produit métallurgique finement pulvérisé par l'acide chlorhydrique, en ajoutant de l'acide nitrique, jusqu'à ce que tout ce qui est soluble soit dissous; on évapore à plusieurs reprises avec l'acide chlorhydrique presque jusqu'à siccité pour chasser l'excès d'acide nitrique, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique et l'eau, et l'on filtre. Reste-t-il alors un résidu qui n'est pas complétement blanc, on le fond avec du bisulfate de potasse, on traite la masse fondue par l'acide chlorhydrique et par l'eau, et l'on ajoute la liqueur filtrée à la première.

La liqueur contenant alors de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante, on précipite par l'hydrogène sulfuré tous les métaux susceptibles d'être éliminés par ce réactif. Il convient de faire passer le courant de ce gaz à la température de 70° centigrades et même à froid. On chauffe le liquide filtré et l'on y ajoute peu à peu de l'acide nitrique de manière à transformer le protoxyde de fer en sesquioxyde. On ajoute alors de l'ammoniaque en excès, on verse sur le filtre l'hydrate impur d'oxyde de fer, on le lave, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on étend fortement la dissolution, on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque, puis on verse à froid une disssolution étendue de carbonate d'ammoniaque, jusqu'à ce que le liquide commence à se troubler, mais sans toutefois donner de précipité. A partir de ce moment, le liquide ne doit plus s'éclaircir, il continue plutôt à se troubler davantage. Sa réaction est encore nettement acide. On chauffe maintenant jusqu'à l'ébullition; on lave d'abord par décantation le précipité de sel basique d'oxyde de fer, puis on le lave sur le filtre avec de l'eau bouillante, et l'on essaie une partie du sel de fer basique par dissolution dans l'acide chlorhydrique, précipitation nouvelle, et addition de sulfhydrate d'ammoniaque dans la liqueur filtrée, pour s'assurer qu'elle ne contient pas du tout de nickel. Si l'on en trouvait une petite quantité, il faudrait redissoudre tout le précipité dans l'acide chlorhydrique et séparer encore une fois l'oxyde de fer à l'état de sel basique.

Les deux et trois liqueurs filtrées contenant le nickel et le cobalt sont alors acidulées par l'acide acétique et concentrées par évaporation. S'il se produit un faible précipité (hydrate de sesquioxyde de fer ou d'alumine), on le filtre, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on précipite par l'ammoniaque en excès et l'on renouvelle encore une fois cette opération. La solution filtrée contenant tout le nickel et le cobalt est suffisamment concentrée, additionnée de carbonate de soude jusqu'à réaction nettement alcaline, puis d'acide acétique en excès bien marqué.

On ajoute alors au liquide clair 30-50 centimètres cubes d'une dissolution d'acétate de soude (1 à 10) et l'on fait passer dans le liquide chauffé à 70 degrés de l'hydrogène sulfuré

jusqu'à refus. Lorsque la précipitation est terminée, on filtre le précipité de sulfure de nickel et de sulfure de cobalt, on le lave et on le dessèche. On concentre la liqueur filtrée par évaporation, on ajoute du sulfhydrate de sulfure d'ammonium et de l'acide acétique et l'on obtient souvent ainsi une deuxième précipitation de sulfure de nickel et de sulfure de cobalt.

Il sera prudent d'essayer encore une fois de la même manière la liqueur filtrée pour être bien certain d'avoir tout le nickel et le cobalt à l'état de sulfures.

On traite alors par l'acide chlorhydrique les sulfures de nichel et de cobalt desséchés, ainsi que la cendre du filtre, tout en ajoutant de l'acide nitrique jusqu'à décomposition complète et dissolution des métaux; on évapore avec l'acide chlorhydrique pour chasser l'acide nitrique, on étend d'eau, on filtre, et l'on précipite la solution dans une grande capsule de platine, s'il est possible, avec une lessive de potasse pure. Le précipité ainsi obtenu est lavé par décantation aussi complétement que possible, puis enfin il est lavé sur le filtre avec de l'eau bouillante, chauffé à l'air jusqu'à complète incinération du filtre, puis calciné dans le creuset de Rose, au milieu d'un courant d'hydrogène pur, jusqu'à ce que son poids demeure invariable.

On traite alors par l'eau bouillante le nickel métallique dans le creuset. Si les métaux présentaient une réaction alcaline, s'ils contenaient du chlore ou de l'acide sulfurique, s'ils laissaient un résidu sur la feuille de platine, il faudrait les épuiser par l'eau bouillante, les calciner une seconde fois dans un courant d'hydrogène et les peser à nouveau.

On voit qu'il sera souvent facile et avantageux d'incinérer dans le même creuset le petit filtre à silice et celui qui contient l'alumine et l'oxyde de fer, puis après calcination dans un courant d'hydrogène, de peser ensemble les deux impuretés. Si la silice, l'alumine, etc., présentaient une coloration bleuâtre due à la présence d'une petite quantité de cobalt, il faudrait fondre ces substances avec un carbonate alcalin, les isoler à l'état de pureté et les peser.

Si les minerais ou produits métallurgiques renfermaient du zinc, le nickel et le cobalt obtenus par la méthode indiquée contiendraient ce métal, car on ne peut le séparer complétement par précipitation des hydrates, au moyen d'un excès de lessive de potasse, ni par calcination des oxydes dans un courant d'hydrogène. Dans ce cas on réduit à un petit volume la dissolution chlorhydrique des sulfures de nickel et de cobalt, on mélange du chlorhydrate d'ammoniaque pur en petits cristaux (5 grammes environ pour 0.2 d'oxyde de zinc), on dessèche la masse saline humide au bain-marie, et l'on chauffe avec précaution jusqu'à ce que tout le chlorhydrate d'ammoniaque et le zinc soient disparus. On dissout le résidu consistant en nickel et cobalt métallique, dans l'acide chlorhydrique additionné de salpêtre, on évapore la plus grande partie de l'excès d'acide libre, on précipite alors par la lessive de potasse, et l'on procède en somme comme il a été dit plus haut.

La calcination des chlorures de cobalt et de nickel avec le chlorhydrate d'ammoniaque ne donne pas lieu à une perte, si faible qu'elle soit, de ces deux métaux, tandis que le zinc est facilement et complétement éliminé.

20 centimètres cubes d'une solution de chlorure de nickel exempts d'impuretés,

a. précipités directement par une lessive de potasse, etc., donnèrent $0^{gr}.1111$ de nickel pur, et,

b. $0^{gr}.1114$ de nickel pur, après addition de $0^{gr}.25$ d'oxyde de zinc dissous dans l'acide chlorhydrique, après dessiccation avec 5 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque, chauffage au rouge faible pour chasser tout le chlorhydrate d'ammoniaque, et traitement du résidu comme il a été indiqué plus haut, donnèrent $0^{gr}.1114$ de nickel pur.

Le chlorure de cobalt a donné des résultats tout à fait analogues.

S'il faut doser à part le nickel et le cobalt, on évapore à sec les liquides ammoniacaux obtenus dans le dosage des impuretés mélangées aux deux métaux, on chasse ces sels ammoniacaux par une chaleur modérée, on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique additionné d'un peu de salpêtre, et s'il y a beaucoup de nickel et peu de cobalt, on sépare ce dernier à l'état d'azotite de cobalt et de potasse. A-t-on au contraire beaucoup de cobalt et peu de nickel, il est préférable d'ajouter à la dissolution des chlorures métalliques un excès de cyanure de

potassium, d'ajouter au liquide une lessive pure de potasse et de chauffer avec du brome pour précipiter le nickel à l'état d'hydrate d'oxyde qui est noir. Dans le premier cas on dissout dans l'acide chlorhydrique, l'azotite de cobalt et de potasse, on précipite par la potasse et on dose à l'état métallique; dans le second cas on soumet au même traitement l'hydrate d'oxyde de nickel. Mais il faut, même pour ces dosages, que la pesée soit suivie de l'essai de la silice et des impuretés insolubles dans le carbonate d'ammoniaque.

VARIÉTÉS SUR LA CHIMIE ANALYTIQUE.

I. Extraits faits par Fresenius.

Pour fixer le titre des acides normaux.

M. W.-N. Hartley (1) propose de remplacer le carbonate de soude généralement employé à cet usage, par une dissolution d'hydrate pur de soude; il prépare cette dernière en dissolvant dans l'alcool un morceau pesé de sodium métallique, puis il étend la liqueur avec de l'eau. Il prend un grand barreau de sodium métallique et en découpe des morceaux; il les pèse dans une capsule formée de deux tubes de verre inserés l'un dans l'autre (2), il dissout dans l'alcool, étend avec de l'eau, et se sert de la dissolution ainsi obtenue pour fixer directement le titre de l'acide.

L'auteur n'ayant pas communiqué de documents analytiques à l'appui de sa méthode, il m'a paru intéressant de faire quelques essais pour m'assurer s'il était possible de peser exactement le sodium par le procédé indiqué.

A cet effet, je pris de grands barreaux de sodium dont j'essuyai l'huile de naphte aussi complétement que possible à l'aide de papier buvard, je découpai de petits morceaux métalliques très-brillants, je portai immédiatement ces morceaux dans la capsule précédemment tarée, et je plaçai cette dernière dans un exsiccateur contenant de la chaux caustique et du chlorure de calcium. La capsule n'en fut retirée que pour faire les pesées, de temps en temps, jusqu'à ce que le poids demeurât constant.

Voici les résultats obtenus :

	I
Capsule + Na..............	9gr.2479
Capsule vide................	8gr.6440
Na............	0gr.6039

	PESÉES				
	1re 9 h. 35 m.	2e 9 h. 52 m.	3e 10 h. 20 m.	4e 10 h. 45 m.	5e 12 h. 42 m.
Capsule + Na................	9gr.2479	9gr.2483	9gr.2484	9gr.2484	9gr.2484
Augmentation de poids relative à la dernière pesée.........	....	0gr.0004	0gr.0001	....	....

	II
Capsule + Na..............	9gr.0873
Capsule vide................	8gr.6437
Na............	0gr.4436

(1) *Chemical News*, t. XXVI, p. 261.

(2) Comparer Frésénius, *Anleitung, zur quantativen analyse*, 6e édition, § 33, p. 67.

	PESÉES				
	1re 10 h. 22 m.	2e 11 heures.	3e 11 h. 45 m.	4e 1 h. 30 m.	5e » h. » m.
Capsule + Na...............	9gr.0873	9gr.0877	9gr.0879	9gr.0879	....
Augmentation de poids relative à la dernière pesée.........	....	0gr.0004	0gr.0002	....	....

Je me borne à rapporter ces deux séries de chiffres; elles suffisent à montrer que l'augmentation de poids du sodium conservé dans un exsiccateur, en présence de la chaux caustique et du chlorure de calcium, et placé dans la capsule qui a été décrite, n'est pas très-considérable.

Les fragments de sodium qui avaient été pesés furent ensuite dissous dans l'alcool à 96 pour 100 (en volume), la dissolution fut étendue d'eau, et par le titrage au bleu, à l'aide d'une dissolution d'acide chlorhydrique normal préparé avec le plus grand soin et d'une lessive de soude normale, on détermina la quantité de soude contenue dans la dissolution, et par suite la quantité de sodium.

Les nombres ainsi obtenus concordaient autant qu'il est possible lorsqu'il s'agit de titrages de cette nature avec ceux qui avaient été trouvés par le calcul. Il est bien entendu que pour le sodium, on fit usage du nombre trouvé dans la dernière pesée. Les différences ne provenaient que de variations de 0.1-0.15 centimètres cubes dans la lecture. Il ne me paraît donc pas nécessaire de relater ici les nombres réellement trouvés.

Dosage de l'iode.

Déjà Péan de Saint-Gilles (1) et W. Reinige (2) ont indiqué des méthodes de dosage de l'iode, fondées sur la transformation des iodures métalliques en iodates, au moyen des permanganates de potasse.

M. E. Sanstadt (3) a récemment fondé sur cette réaction une méthode qui se distingue essentiellement des précédentes et qu'il considère comme particulièrement appropriée au dosage de l'iode dans les lessives de varechs, les eaux minérales, etc.

L'auteur conseille d'opérer comme il suit :

D'abord on rend la dissolution alcaline; la soude caustique est le réactif le plus convenable pour cet usage. La quantité d'alcali à ajouter est proportionnelle à la quantité d'iode qui se trouve dans la liqueur; elle doit être assez élevée pour éviter qu'une trace d'iode ne soit mise en liberté. On ajoute alors une dissolution de caméléon, jusqu'à ce que le liquide présente une faible coloration persistante. On filtre, et si la dissolution ne renferme pas de sulfate, on en ajoute une petite quantité. On précipite alors par un léger excès de chlorure de baryum, on filtre le précipité, on le lave et on le fait bouillir avec une petite quantité d'un excès de sulfate de soude. Si l'on filtre une seconde fois, la liqueur filtrée contient, sous orme d'iodate de soude, tout l'iode de la liqueur primitive.

L'iodate de soude est alors dosé par la méthode volumétrique ou par toute autre méthode connue. On peut évaporer la liqueur contenant le mélange de sulfate et d'iodate, et calciner au rouge, puis doser l'iodure de sodium ainsi obtenu par la méthode volumétrique ou par celle des pesées.

D'après l'auteur, la transformation de l'iodure en iodate est complète par l'emploi du permanganate de potasse en solution alcaline; la précipitation de l'acide iodique par le sel de

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. I, p. 222.
(2) *Idem*, t. IX, p. 39.
(3) *Chemical News*, t. XXVIII, p. 173.

baryte, en présence d'un sulfate, est également complète ou du moins dans les limites appréciables.

Ainsi l'auteur, dans le cours d'un grand nombre d'essais institués à dessein, n'a pu découvrir une trace d'iode, ni dans un liquide dont l'iode engagé dans un iodate, comme il a été dit, avait été précipité par le chlorure de baryum, en présence d'un sulfate, ni dans le précipité barytique porté à l'ébullition avec un excès de sulfate de soude et bien lavé.

L'auteur n'a pas donné d'analyse à l'appui de sa méthode, mais il a communiqué des observations que je vais reproduire textuellement et qui ont trait à la sensibilité de son procédé.

« La critique la plus rigoureuse à laquelle on puisse soumettre une méthode de ce genre, ne consiste pas, dit-il, à doser des quantités d'iode pesées à l'avance; il est préférable de l'appliquer à des liquides renfermant des quantités impondérable d'un iodure ou d'un iodate. Les expériences décrites dans mon mémoire sur la présence de l'iodure de potassium dans l'eau de la mer, ont été faites dans ces conditions. Il suffirait d'une quantité impondérable d'iodate de potasse dans une liqueur ne renfermant qu'une partie de ce sel dans quatre millions de parties d'eau pour donner nettement les réactions de l'iode dans le précipité produipar le chlorure de baryum. Et cependant, si nous admettons qu'après addition de chlorure de baryum à l'eau de la mer, tout l'iode se trouve à l'état d'iodate de baryte, l'eau de la mer ne contiendrait qu'un centième d'une dissolution saturée de ce corps. Je crus d'abord que la précipitation si complète de l'acide iodique par le chlorure de baryum dans l'eau de mer, avait pour cause la présence, dans le chlorure de baryum, d'un élément formant un iodate beaucoup moins soluble que les autres.

Pour m'en assurer, je pris une quantité considérable de chlorure de baryum, et je la divisai en trois parties que je précipitai par une dissolution d'iodate pur de potasse. Tous ces précipités présentèrent le même degré de solubilité dans l'eau. L'iodate de baryte est cependant remarquable par la lenteur extraordinaire avec laquelle il se dissout, même dans l'eau bouillante; on sait que, même sous l'influence de la chaleur, plusieurs jours sont nécessaires pour obtenir une dissolution réellement saturée. L'eau employée à ces essais avait été soigneusement distillée sur le permanganate de potasse, car on ne saurait employer avec confiance, pour le dosage des iodates, une eau qui ne serait pas complétement exempte de matières organiques.

Les résultats auxquels je parvins coïncidaient suffisamment avec les coëfficients de solubilité de l'iodate de baryte pour me convaincre que la précipitation complète de l'acide iodique par le chlorure de baryum, en présence de l'acide sulfurique, devait être attribuée à une attraction superficielle entre le sulfate de baryte déjà formé dans la liqueur et l'iodate de baryte qui s'y précipitait.

Réaction de l'iode.

M. Peloggio (1) avait proposé l'électrolyse en présence de l'acide chlorhydrique et de l'empois d'amidon.

M. Compani (2) a expérimenté cette méthode et l'a trouvée beaucoup moins sensible que les réactions ordinaires de l'iode par l'eau de brome et l'empois, ou par le sulfure de carbone.

Sensibilité de la réaction de la brucine, pour reconnaître de petites quantités d'acide nitrique.

M. Edward Nicholson (3) a sur ce point fait des expériences ayant principalement pour objet de découvrir l'acide nitrique dans les eaux de source.

---

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. X, p. 341.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* (*Comptes-rendus de la Société chimique allemande*), t. V, p. 287.

(3) *Chemical News*, t. XXV, p. 89.

L'auteur n'est pas le premier qui ait étudié ce sujet. Voir, par exemple, B.-R. Kersting, *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. II, p. 403; E. Luck, t. VIII, p. 406; E. Reichardt, t. IX, p. 214.

M. Nicholson prépara une dissolution d'azotate de potasse contenant 0gr.1 d'acide nitrique par litre, et l'étendit de 10, 100, 1.000 et 10.000 parties ordinaires d'eau de source contenant 0gr.2 de carbonate de chaux et de chlorure de sodium par litre, mais complétement exempte d'acide nitrique et d'acide nitreux. Pour essayer ces solutions diversement diluées, on en évapora 1 centimètre cube à siccité dans une capsule de porcelaine; le résidu fut arrosé avec deux gouttes d'acide sulfurique pur concentré; on y mit alors un petit morceau de brucine, gros environ comme une tête d'épingle et l'on agita vivement.

La liqueur primitive donna une coloration rouge sang tirant sur l'orange; la dissolution renfermant 10gr.01 de NO^5 par litre, montra sur toute sa surface une belle coloration rouge: la liqueur suivante, plus diluée (0gr.001 par litre soit $^1/_{1,000,000}$), présenta très-nettement la réaction; une belle coloration rose accompagnait la brucine dans ses mouvements; la troisième dissolution ne contenant que 0gr.0001 par litre présenta une coloration rose sensible autour de la brucine; dans la quatrième liqueur, 0gr.00001 par litre, une lueur rose apparaissait autour de la brucine.

C'est là, d'après l'auteur, la limite de la réaction, car si on la dépasse, il ne se trouve plus de réactif qui ne communique à la brucine une faible trace de coloration.

II. Extraits faits par Neubauer.

Propionate de plomb.

Le propionate neutre de plomb est un sel facilement soluble; incristallisable, lorsqu'on le dessèche, il reste à l'état d'une masse gommeuse. Par contre, le propionate de plomb qui, d'après les recherches de Linnemann (1), correspond à la formule $3(C^5H^5PbO^2) + 2(Pb^2O)$ se présente tantôt sous forme de poudre cristalline, et tantôt sous forme d'aiguilles. Ce sel se dissout complétement lorsqu'on le laisse longtemps en contact avec 8 ou 10 parties d'eau à la température de 14 degrés centigrades, mais si l'on fait bouillir la dissolution saturée à froid, et que l'on agite, la plus grande partie du sel se sépare. Ce sel se redissout complétement dans l'eau froide, tout au plus en reste-t-il une petite quantité à l'état de carbonate de plomb.

Cet important propionate prend naissance lorsqu'on broie de l'acide propionique ou du propionate neutre de plomb avec un excès de litharge et d'eau, et que l'on évapore le tout au bain-marie. On arrose le résidu avec de l'eau froide, on filtre, on fait bouillir la liqueur filtrée, et l'on agite; le sel basique se précipite subitement.

Ce sel, d'après Linnemann, est excellent pour séparer l'acide propionique de l'acide formique et de l'acide acétique. Si l'on évapore à sec un mélange de ces trois acides avec de l'eau et un excès d'oxyde de plomb, l'eau froide n'extrait presque du résidu que du propionate basique de plomb qui se reprécipite lorsqu'on chauffe la dissolution filtrée. Que l'on filtre alors à chaud, ces petites quantités d'acétate et de formiate restent en dissolution et filtrent en totalité.

L'acrylate basique étant, comme ces deux derniers, presque insoluble dans l'eau froide, le sel de plomb que nous venons d'indiquer fournira un moyen de reconnaître de petites quantités d'acide propionique en présence de l'acide acrylique, et de séparer ces deux acides l'un de l'autre. Il est également facile, à l'aide de ce sel, de reconnaître le faux acide propionique, connu sous le nom d'acide butiro-acétique, mais on n'obtiendra pas ce sel de plomb caractéristique même dont nous avons parlé. Si l'on soumet à une étude rigoureuse la prétendue production d'acide propionique qui se formerait notamment dans certaines fermentations, on constatera à l'aide de ce sel de plomb qu'il n'y a que de l'acide butyrique et de l'acide acétique.

D'après les résultats communiqués par Linnemann, il serait facile, même avec de petites quantités de matières, d'effectuer cette séparation.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 222.

Recherches sur la combinaison du sucre de raisin avec le cuivre et sur l'essai de Frommherz.

Si, lorsqu'on fait l'essai de Frommherz avec de l'urine de diabétique, on ajoute le sulfate de cuivre sans précaution, le précipité qui se forme ne se redissout plus et la liqueur filtrée est incolore, faiblement alcaline; elle ne contient ni cuivre ni sucre; tout au plus renferme-t-elle une trace de sucre, mais la plus grande partie est dans le précipité et s'y trouve engagée avec tant de force qu'on ne peut l'enlever par des lavages prolongés.

M. E. Salkowski (1) a fait sur ce sujet une série d'expériences qui l'on conduit aux résultats suivants :

Voici d'abord comment il faut opérer pour acquérir la certitude que la précipitation du sucre est complète :

A 10 centimètres cubes d'une solution de sucre de raisin à 2 pour 100 on ajoute environ 2 à 3 centimètres cubes d'une lessive de soude, de 1.32 de densité, on étend avec de l'eau, et en agitant vivement on fait couler du sulfate de cuivre jusqu'à ce que la réaction ne soit plus que faiblement alcaline. On atteindra ce résultat plus sûrement en titrant d'avance la solution de cuivre avec la lessive de soude. On remarquera alors que le point de saturation ne change pas si l'on ajoute du sucre à la lessive de soude, et l'on peut en conclure que le précipité ne renferme pas d'alcali. Ce précipité est vert bleu; la liqueur filtrée est complétement incolore et faiblement alcaline; elle ne contient pas de sucre, ou tout au plus n'en renferme que des traces. Après huit ou dix lavages, le précipité est tout à fait libre de sulfate de soude; il ne contient que de l'hydrate d'oxyde de cuivre et du sucre de raisin que l'on peut facilement séparer par H^2S.

Le précipité peut être desséché à l'air, en n'éprouvant qu'une décomposition insensible ou très-faible; il donne par le broyage une poudre vert-bleu, partiellement soluble dans l'alcali.

La dissolution chauffée produit la réduction.

Il est facile de prouver que ce précipité est un mélange d'hydrate d'oxyde de cuivre avec une combinaison de sucre de raisin et de cuivre.

Que l'on fasse en effet des mélanges de sucre de raisin, d'alcali et de sulfate de cuivre, en ayant soin que ces deux derniers éléments se trouvent toujours dans le même rapport, correspondant à des nombres simples d'équivalents, mais en quantité croissante pour une quantité de sucre invariable; que l'on fasse par exemple les mélanges suivants :

1	atome (biat.)	de cuivre et	2	atomes de soude	Par 1 atome de sucre.
2	—	—	4	—	
3	—	—	6	—	
4	—	—	8	—	

Il se forme toujours un précipité insoluble renfermant du sucre; mais une partie plus ou moins grande de cette substance passera dans la liqueur filtrée.

Le lavage des précipités est très-long lorsque le sucre se trouve en excès comme dans les deux premiers mélanges; et l'on ne peut éviter complétement une réduction sur le filtre. On dissout dans une lessive de soude les précipités bien lavés et l'on chauffe dix ou quinze minutes à l'ébullition. Il se produit une forte réduction, et *la liqueur filtrée ne contient plus trace de sucre ni de cuivre*. Or, nous savons que 1 atome de sucre de raisin réduit 5 atomes (biatomiques) = 10 équivalents d'oxyde de cuivre à l'état d'oxydule. Le précipité doit donc présenter cette composition et, comme il reste invariable, malgré l'excès de sucre ajouté, nous devons admettre qu'il y a là une combinaison chimique. Il n'est malheureusement pas possible de confirmer cette hypothèse par l'analyse, car on ne peut laver le précipité sans le décomposer, former de l'oxydule, et perdre du sucre; mais on arrive par une autre voie, par la synthèse, à confirmer l'exactitude de cette supposition. Si l'on mélange 1 atome de sucre, 5 atomes de sulfate de cuivre, 10 atomes d'hydrate de soude, *la liqueur filtrée ne contient plus de sucre*, le précipité se dissout facilement dans la lessive de soude, et si l'on chauffe la

(1) *Archives de physiologie*, t. VI, p. 220.

liqueur, tout le cuivre se précipite à l'état d'oxydule tandis que tout le sucre est détruit. Dépasse-t-on cette proportion, l'hydrate d'oxyde se mélange au précipité.

La réaction de Frommherz comprend donc deux phases différentes : la combinaison précédemment indiquée se forme d'abord, puis elle se dissout dans l'excès de lessive de potasse, qui ne tarde pas à la décomposer. Le précipité se dissout dans les acides sans réduction.

Il ne serait pas sans intérêt pour la chimie de savoir s'il n'y a là qu'un simple groupement moléculaire, ou s'il n'y a pas plutôt une véritable substitution chimique. La combinaison du sucre de raisin est trop instable pour que l'on puisse résoudre cette question par l'analyse; peut-être le sucre de canne et la mannite, qui forment également des combinaisons insolubles, permettront-ils plus facilement de résoudre cette question.

L'acide urique est également, dans certaines circonstances, précipité par le sulfate de cuivre de sa dissolution alcaline.

Encre pour marquer le linge, au noir d'aniline,

DU DOCTEUR JACOBSEN (1).

Cette encre se prépare au moyen de deux solutions, l'une de cuivre, l'autre d'aniline, composées comme il suit :

1° *Solution de cuivre :* On dissout dans 60 grammes d'eau 8^{gr}.52 de chlorure de cuivre cristallisé, 10^{gr}.65 de chlorate de soude et 5^{gr}.35 de chlorure d'ammonium.

2° *Solution d'aniline :* On dissout 20 grammes de chlorhydrate d'aniline dans 30 grammes d'eau distillée, et on ajoute à ce liquide 20 grammes de solution de gomme arabique (1 partie de gomme pour 2 d'eau) et 10 grammes de glycérine.

En mélangeant à froid 4 parties de la solution d'aniline avec 1 partie de la solution de cuivre, on obtient un liquide verdâtre qui peut être employé directement pour marquer le linge ; mais comme ce liquide ne se conserve que quelques jours sans décomposition, il faut conserver les deux liquides séparément et ne les mélanger qu'au moment de s'en servir. L'application de l'encre peut se faire avec une plume aussi bien qu'avec une vignette et un pinceau. Si le liquide ne coulait pas bien sur la plume, on pourrait l'étendre d'un peu d'eau sans avoir à craindre d'affaiblir l'intensité de la couleur. Les caractères tracés sur le tissu paraissent d'abord vert pâle ; en les laissant exposés quelque temps à l'air, ils deviennent noirs ; ils noircissent immédiatement si l'on passe un fer chaud sur le revers du tissu ou qu'on chauffe ce dernier au-dessus d'une lampe à alcool. Comme la chaleur sèche rend cassantes les fibres recouvertes de cette encre, il vaut mieux tenir le tissu au-dessus d'un vase contenant de l'eau en ébullition violente. La chaleur de la vapeur suffit pour déterminer presque immédiatement la réaction (il se forme du noir d'aniline).

Après le vaporisage, on lave la place où ont été tracés les caractères dans de l'eau de savon chaude, ce qui donne à l'encre une belle nuance bleuâtre. Cette encre résiste aux acides et aux lessives alcalines ; et si l'on a eu soin que les fibres du tissu soient bien pénétrées par le liquide, de sorte que les caractères soient visibles à l'envers, on n'a pas à craindre d'affaiblissement de la couleur par le lavage. (*Journal de Dingler*, 1867, p. 78).

Sur un moyen énergique pour hâter la germination.

Une solution étendue d'ammoniaque, de potasse ou de soude activent singulièrement la germination des graines, notamment du café, qui germe si difficilement. Ainsi si l'on arrose des graines de café avec une solution étendue de potasse, on voit, après quelques heures déjà, le germe blanc de neige émerger de 1 à 2 millimètres dans tous les grains.

---

(1) Dans notre dernier numéro, sur les encres d'aniline, nous avons parlé de l'encre noire de Jacobsen. Cette encre, qui date déjà de loin (1867), ne peut malheureusement pas être employée autrement que pour marquer le linge. D^{r} Q.

COMPTES-RENDUS DES PROGRÈS CHIMIQUES.

Par Alfred Naquet.

Réactions des acides sur l'essence de menthe poivrée. — Leur importance relativement à la formation de la chlorophylle.

Par M. A. Frébault.

Action de l'acide picrique sur l'essence de menthe poivrée. — Si l'on agite de l'essence de menthe poivrée avec de l'acide picrique, on n'observe rien d'abord, si ce n'est que l'acide se dissout en partie et communique à l'essence sa couleur jaune ; mais, au bout d'une demi-heure, le mélange prend une couleur verte marquée, dont l'intensité va en augmentant pendant vingt-quatre heures. Cette couleur verte se développe beaucoup plus vite si l'on chauffe légèrement. Exposé à l'air sous une couche d'eau pendant quatre ou cinq jours, le produit vert acquiert une couleur jaune rougeâtre de feuilles mortes. Si on l'enferme avec de l'eau, dans un tube rempli d'azote, la couleur verte persiste pendant longtemps ; elle disparaît, au contraire, très-promptement dans l'oxygène. En l'épuisant à plusieurs reprises par l'eau froide, on lui enlève chaque fois de l'acide picrique et de la matière colorante, et en dernier lieu l'huile essentielle reste, comme résidu, colorée en jaune rougeâtre. Le produit vert a une orte fluorescence rouge, phénomène qui devient plus marqué encore avec une solution alcoolique éthérée. Agitée avec de la potasse ou de l'ammoniaque, l'essence colorée donne du picrate de la base employée et reste elle-même avec une couleur jaune rougeâtre. L'hydrogène naissant réduit le produit vert et le transforme en une substance brune. Si, au lieu d'opérer à froid ou avec l'aide d'une douce chaleur, on fait bouillir pendant quelques minutes la dissolution d'acide picrique dans l'essence de menthe poivrée, le liquide passe du vert au brun jaune d'abord, puis au brun rougeâtre. Par l'addition de l'ammoniaque, il donne alors immédiatement des cristaux rouges, qui sont probablement constitués par du picramate d'ammonium, en même temps que quelques cristaux de picrate au milieu desquels se trouve disséminée une poudre amorphe d'une fort belle couleur rouge. Cette poudre rouge est soluble dans l'eau, insoluble dans l'essence de térébenthine et la benzine, et fort peu soluble dans l'alcool et l'éther.

Il était intéressant de déterminer quelle est la réaction à laquelle l'acide picrique donne lieu en agissant sur la partie cristallisable de l'essence et si la substance verte se produit également avec l'essence de pivoine royale qui ne contient pas de stéaroptène. L'expérience a prouvé qu'aucune autre essence que celle de menthe — celle de camomille exceptée — ne se colorait en vert par l'acide picrique. Avec l'essence de camomille, d'ailleurs, il n'y a pas combinaison ; le vert qui se produit résulte du mélange du bleu et du jaune, et le produit n'est pas fluorescent.

Désirant savoir si l'acide picrique pouvait servir à déceler l'essence de menthe dans un mélange de plusieurs essences, M. Frébault a ajouté 2 gouttes d'essence de menthe à environ 2 grammes d'autres huiles essentielles, et il a agité ce mélange avec 10 centigrammes d'acide picrique dissous dans 50 grammes d'eau à peu près. Au bout de vingt-quatre heures, l'huile réunie à la surface du liquide présentait une teinte verte perceptible.

M. Frébault s'est également demandé si, inversement, l'essence de menthe ne serait pas un réactif de l'acide picrique. Il a ajouté une très-petite quantité de cet acide à une décoction d'orge et il a attendu quelque temps. Il a ensuite filtré la liqueur, dont il a agité une portion avec de l'essence de menthe poivrée dans un tube à essai. Au bout de vingt-quatre heures, la couleur verte de l'essence ne laissait aucun doute.

L'auteur n'a fait aucune expérience sur la bière qu'on frelate quelquefois avec de l'acide picrique ; mais il pense qu'une bonne méthode d'essai consisterait à évaporer la bière suspecte jusqu'en consistance de miel, à traiter l'extrait par l'alcool additionné de quelques gouttes d'acide azotique, à filtrer le liquide, à l'évaporer pour le concentrer et à l'agiter

enfin avec un peu d'huile essentielle de menthe. L'acide azotique aurait pour but de saturer les sels de chaux présents dans la bière et d'oxyder la portion d'acide picrique qui pourrait avoir été réduite par la glucose à l'état d'acide picramique.

Action de l'acide sulfurique sur l'essence de menthe poivrée. — L'acide sulfurique donne d'abord naissance au développement d'une couleur rose qui passe ensuite au jaune rougeâtre, puis enfin assez rapidement au brun rougeâtre. Lorsqu'on agite le mélange avec de l'éther, ce liquide prend une belle couleur jaune, tandis que la couche aqueuse sous-jacente prend une teinte rouge. En ajoutant de l'eau au mélange et en agitant, on obtient encore deux couches : la couche inférieure acide et aqueuse est rose, la couche supérieure éthérée est d'un bleu verdâtre et possède une forte fluorescence rouge.

Action de l'acide chlorhydrique sur l'essence de menthe poivrée. — Cet acide détermine une coloration rose tendre, qui passe au vert clair lorsqu'on agite la liqueur avec de l'éther. Si l'on ajoute de l'eau et que l'on agite de nouveau, la couche aqueuse est rose tandis que la couche éthérée conserve sa teinte verte. Dans quelques expériences, il s'est produit une couleur bleue.

Action de l'acide azotique sur l'essence de menthe poivrée. — L'acide azotique cause d'abord une coloration rose, puis rouge, qui vire rapidement au verdâtre. Si l'on ajoute un mélange d'eau et d'éther et qu'on agite, la couche inférieure acide et aqueuse est rose, tandis que la couche éthérée qui surnage prend une couleur grise ou bleu violacé.

Les teintes bleue et verte s'altèrent rapidement par l'action de l'air et de la lumière.

Il résulte des faits que nous venons de décrire — ou tout au moins il semble en résulter aux yeux de M. Frébault — que les acides se bornent à mettre en liberté des matières colorantes renfermées dans l'essence de peppermint. Ce chimiste pense que les acides mettent en liberté cinq principes colorants : un rouge, un bleu, un vert, un jaune, un violet, et que, suivant la qualité et la nature de l'acide employé, on obtient l'un ou l'autre de ces principes ou, parfois, un gris résultant du mélange de deux couleurs complémentaires.

Relation entre la matière colorante verte de l'essence de menthe et la chlorophylle. — M. Frébault fait remarquer les analogies frappantes qui paraissent exister entre la substance verte qui résulte de l'action des acides sur l'essence de peppermint et la chlorophylle. La plus importante de ces analogies réside dans la fluorescence rouge des deux substances. En partant de cette idée, qui est probable, que, dans les deux cas, cette fluorescence est due à la chlorophylle, M. Frébault arrive à une théorie relative à la formation de l'essence de menthe, qu'il se propose de vérifier par des expériences nouvelles.

Action du chloral sur l'huile essentielle de menthe poivrée. — L'auteur est arrivé à cette conclusion que la coloration rose, qui prend naissance lorsque ces deux corps sont agités ensemble, se produit dans l'huile essentielle de menthe poivrée et non dans la solution d'hydrate de chloral, et qu'elle ne se produit que lorsqu'on fait usage de chloral impur ayant une réaction acide. Elle est, en effet, d'autant plus intense que l'acidité du chloral est plus considérable. Toutefois, M. Frébault n'a pas jusqu'ici expérimenté avec des échantillons de chloral tout à fait purs. Quel est l'acide qui, contenu dans le chloral, rend rose l'essence de menthe? Est-ce l'acide chlorhydrique? C'est ce qui n'a pas été déterminé jusqu'ici.
(*Pharmaceutical Journal Transactions*, t. IV, p. 977.— *Journal of the chemical Society*, t. XII, p.1772.)

Action du brome, en présence de l'eau, sur le bromopyrogallol et sur la bromopyrocatéchine.

Par M. J. Stenhouse.

I. — Action du brome, en présence de l'eau, sur le bromopyrogallol.

Le brome sec est sans action sur le bromopyrogallol aussi bien à 100 degrés qu'à la température ordinaire, et quelle que soit la longueur du temps pendant lequel on laisse ces deux substances en contact. En présence de l'eau, au contraire, il se produit une réaction dont la nature varie suivant la proportion de brome et d'eau qu'on emploie.

Lorsqu'on ajoute du tribromopyrogallol à environ deux fois son poids de brome, il se dé-

gage ordinairement un peu d'acide bromhydrique, et, si l'on introduit de 5 à 10 parties d'eau dans le mélange, celui-ci s'échauffe légèrement et le brome se dissout, ainsi que le bromopyrogallol, en formant une liqueur d'un jaune orangé foncé.

Chauffe-t-on cette dernière entre 70 et 80 degrés, il commence aussitôt à s'y manifester une effervescence due à un dégagement d'anhydride carbonique et, au bout de quelques minutes, il se dépose au fond du vase des plaques cristallines d'un jaune brillant, dont la quantité s'accroît jusqu'à ce que la réaction soit terminée, ce qui n'exige guère plus de dix minutes. Quelquefois, le composé se sépare sous la forme d'une huile qui se prend en une masse cristalline soit par le simple refroidissement, soit par l'addition d'un cristal de la même substance. Il n'est pas absolument nécessaire de chauffer pour déterminer cette réaction; mais cela la rend beaucoup plus rapide; il faut, en effet, plusieurs jours pour produire à la température ordinaire ce qui se produit en dix minutes à 80 degrés.

Les eaux-mères, d'où les cristaux jaunes se sont déposés, dégagent, lorsqu'on les distille, des vapeurs de brome, en même temps qu'un liquide volatil d'odeur éthérée qui, débarrassé de l'excès de brome par un traitement à la potasse caustique, paraît être identique avec le bromoforme.

Au lieu de préparer d'abord le tribromopyrogallol et de faire ensuite agir le brome aqueux sur cette substance, comme nous venons de le dire, il est plus simple de préparer directement les cristaux jaunes au moyen du pyrogallol. A cet effet, on ajoute peu à peu 1 partie de pyrogallol à 10 parties de brome contenu dans un flacon pourvu d'un bouchon qui ferme imparfaitement. Il se produit une violente réaction et il se dégage des torrents d'acide bromhydrique par suite de la formation du tribromopyrogallol. Quand l'action commence à s'arrêter, on agite bien la masse et on l'abandonne, pendant trois ou quatre heures, à elle-même afin que la totalité du phénol pyrogallique ait le temps de se convertir en son dérivé de substitution tribromé. On ajoute ensuite 30 parties d'eau au produit, on agite pour que tout se dissolve et l'on chauffe, pendant dix minutes, au bain-marie le liquide orangé brillant ainsi obtenu; puis on laisse refroidir et l'on recueille sur un filtre le précipité cristallin jaune, qu'on lave à l'eau. Ce corps représente deux fois le poids du pyrogallol employé ou, si l'on est parti du tribromopyrogallol, les $^{80}/_{100}$ du poids de cette dernière substance; mais si l'on emploie une plus forte proportion d'eau (20 parties et au-delà pour 1 partie de mélange), la quantité de cristaux est moindre et il se forme un liquide huileux qui occasionne, en outre, des pertes considérables dans la purification du produit cristallin. Les cristaux ne prennent naissance que par l'action du pyrogallol et du brome sur le tribromopyrogallol déjà formé. Rien de tel ne se produirait si l'on chauffait directement ensemble le pyrogallol, le brome et l'eau.

Pour purifier le nouveau corps, on le dissout dans du sulfure de carbone, on filtre, on concentre la liqueur par distillation et on l'abandonne au refroidissement. On recueille sur un filtre les cristaux qui se déposent, on les lave avec une petite quantité du même liquide et on les fait cristalliser d'abord une seconde fois dans le sulfure de carbone, puis dans l'essence de pétrole.

A l'état de pureté, ce composé forme des plaques jaunes, brillantes, fusibles à 122 degrés; très-solubles dans l'ether, le sulfure de carbone, la benzine; moins solubles dans le pétrole. L'alcool le dissout aussi, mais il le décompose en même temps, en donnant naissance à plusieurs produits parmi lesquels se trouve une substance qui se présente en cristaux incolores. Il se décompose aussi par l'ébullition avec l'eau — c'est pourquoi on ne doit pas dépasser la température de 80 degrés dans sa préparation, — ainsi que par une ébullition prolongée avec la benzine ou le pétrole.

Soumis à l'analyse, ce corps a donné les résultats suivants :

I.	$0^{gr}.312$	de substance	ont donné	$0^{gr}.573$	de bromure	d'argent.		
II.	$0^{gr}.227$	—	—	$0^{gr}.416$	—	—		
III.	$0^{gr}.284$	—	—	$0^{gr}.155$	d'anhydride	carbonique et	$0^{gr}.008$	d'eau.
IV.	$0^{gr}.345$	—	—	$0^{gr}.190$	—	—	$0^{gr}.009$	—
V.	$0^{gr}.216$	—	—	$0^{gr}.119$	—	—	$0^{gr}.007$	—

Traduits en centièmes, ces chiffres conduisent à la composition centésimale suivante :

	I	II	III	IV	V	Moyenne.
Carbone........	.....	.....	14.89	15.03	15.03	14.98
Hydrogène.......	.....	.....	0.31	0.29	0.36	0.32
Brome..........	78.14	77.98	.....	.....	.....	78.06

d'où l'on peut déduire la formule $C^9H^2Br^7O^3$ qui exige :

Carbone............	15.04
Hydrogène.........	0.28
Brome..............	78.00

Cette formule n'est, d'ailleurs, probablement qu'un rapport empirique, la formule véritable étant $C^{18}H^4Br^{14}O^6$, c'est-à-dire le double. La réaction, s'il en est ainsi, peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{4\,C^6H^3Br^3O^3}_{\text{Tribromopyrogallol.}} + \underbrace{11\,Br^2}_{\text{Brome.}} + \underbrace{6\,H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{18}H^4Br^{14}O^6}_{\text{Nouveau corps.}} + \underbrace{6\,CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{20\,HBr}_{\text{Acide bromhydrique.}}$$

Pour démontrer que telle est bien la réaction qui se produit, M. Stenhouse a fait trois déterminations de l'acide bromhydrique qui se dégage et il a trouvé que les chiffres obtenus concordaient étroitement avec ceux qu'exige l'équation ci-dessus. Dans ces déterminations, il a employé environ 10 parties d'eau pour chaque partie de pyrogallol bromé. En employant deux ou trois fois plus d'eau, il a remarqué que la diminution dans la quantité du corps cristallin et la production d'une huile sont accompagnés d'un dégagement beaucoup plus abondant d'acide bromhydrique.

Comme jusqu'à ce jour M. Stenhouse n'a pu déterminer ni la formule ni la nature des produits qui se forment par l'action des réactifs sur la nouvelle substance, il propose provisoirement de désigner celle-ci sous le nom de *xanthogallol*. Si la formule qu'il lui attribue est correcte, le xanthogallol est un dérivé d'un hydrocarbure C^nH^{2n-18}, c'est-à-dire d'un hydrocarbure de la série de l'anthracène, peut-être le rétène.

Si, au lieu de traiter le bromopyrogallol par deux fois son poids de brome, on ne fait agir sur lui qu'une seule fois son poids de ce métalloïde et 5 à 10 parties d'eau, le tout se dissout, comme dans le cas précédent, avec formation d'un liquide orangé ; mais ce liquide, abandonné, pendant un temps très-court, à la température ordinaire, donne des écailles incolores dont le nombre ne cesse de s'accroître jusqu'à ce que la masse forme une bouillie demi-solide. Ce composé incolore se décompose à la longue lorsqu'on l'abandonne à lui-même et rapidement lorsqu'on le chauffe. Il est presque insoluble dans le sulfure de carbone ; mais il est très-soluble dans l'éther, d'où le chloroforme et le sulfure de carbone le précipitent à l'état cristallin. Il se dissout un peu dans l'eau et ne paraît pas se convertir en xanthogallol lorsqu'on traite sa solution aqueuse par un excès de brome.

II. — Action des alcalis sur le xanthogallol.

Les solutions alcalines décomposent le xanthogallol avec formation de nouveaux produits. Lorsqu'on ajoute le xanthogallol en poudre fine à une dissolution aqueuse étendue de soude caustique, l'action est lente et irrégulière, l'alcali donnant d'abord naissance à des corps que leur action ultérieure détruit ensuite. La meilleure méthode, pour obtenir des résultats nets, consiste à soumettre une solution éthérée du corps bromé à l'action d'une solution aqueuse de carbonate alcalin. On dissout 1 partie de xanthogallol dans 10 parties d'éther ; on place la liqueur dans un flacon muni d'un bon bouchon ; on y ajoute peu à peu 2 parties d'une dissolution saturée à froid de carbonate sodique, en agitant vivement le mélange après chaque addition d'alcali et en plongeant de temps en temps le flacon dans l'eau froide pour éviter une élévation de température. Le composé sodique, qui prend naissance dans ces conditions, se dépose au sein de la liqueur aqueuse en petites lamelles brillantes d'une pâle couleur jaune. Ces lamelles, après qu'on a séparé la couche d'éther qui surnage, peuvent être recueillies sur un filtre, au-dessous duquel on fait le vide, et lavées avec une solution à peu près saturée de carbonate de sodium. Si on met ensuite le produit en suspension dans 8 parties d'eau et qu'on ajoute à la liqueur un léger excès d'acide sulfurique, le composé

sodique jaune est détruit et il se dépose une substance blanche formée d'aiguilles déliées qu'on recueille sur un filtre, qu'on lave, qu'on dessèche et qui s'élève aux $^{80}/_{100}$ du poids de xanthogallol employé. La couche d'éther, séparée des cristaux et de la liqueur aqueuse qui les renferme, laisse, lorsqu'on l'évapore, une huile d'une odeur particulière.

Le nouveau composé fond à 130 degrés, lorsqu'il est pur. Il est excessivement soluble dans l'éther et dans l'alcool; il se dissout aussi facilement dans la benzine bouillante et dans le sulfure de carbone, et un peu dans le pétrole. A la température ordinaire, il se décompose spontanément, mais avec une assez grande lenteur.

Soumis à l'analyse, il a donné les chiffres suivants :

I.	$0^{gr}.208$ de substance ont donné		$0^{gr}.344$ de bromure d'argent.			
II.	$0^{gr}.245$	— —	$0^{gr}.404$	— —		
III.	$0^{gr}.319$	— —	$0^{gr}.203$	d'anhydride carbonique et	$0^{gr}.014$	d'eau.
IV.	$0^{gr}.290$	— —	$0^{gr}.185$	— —	$0^{gr}.014$	—

Traduits en centièmes, ces chiffres conduisent à la composition centésimale ci-dessous :

	I	II	III	IV	Moyenne.
Carbone	.....	.....	17.36	17.40	17.38
Hydrogène	.....	.....	0.49	0.54	0.52
Brome	70.37	70.17	.....	.....	70.27

De ces résultats, on peut conclure que la formule du nouveau corps — sauf détermination ultérieure du poids moléculaire qui pourrait obliger à la doubler — est $C^{18}H^{7}Br^{11}O^{9}$. En effet, cette formule exigerait pour 100 :

Carbone	17.33
Hydrogène	0.56
Brome	70.57

Le xanthogallol, sous l'influence de l'alcali, a donc perdu 3 atomes de brome qu'il a échangés contre 3 oxhydryles OH, suivant l'équation :

$$\underbrace{C^{18}H^{4}Br^{14}O^{6}}_{\text{Xanthogallol.}} + \underbrace{3\,NaHO}_{\text{Soude.}} = \underbrace{3\,NaBr}_{\text{Bromure sodique.}} + \underbrace{C^{18}H^{7}Br^{11}O^{9}}_{\text{Nouvelle substance.}}$$

En même temps, l'excès de carbonate alcalin agit sur la nouvelle substance qui échange son hydrogène typique contre du métal, à la manière des acides, et donne le sel jaune.

Pour obtenir ce dernier tout à fait pur, il faut dissoudre la substance cristalline blanche dans l'éther, filtrer et agiter le liquide avec une solution aqueuse à peu près saturée de carbonate de sodium d'abord, puis avec une petite quantité d'eau froide. Le composé sodique n'est pas très-soluble dans l'eau froide, mais il se dissout facilement dans l'alcool. Ses solutions aqueuses se décomposent lorsqu'on les fait bouillir, et les cristaux s'altèrent aussi lorsqu'on les dessèche même à la température ordinaire.

On obtient les composés correspondants de potassium et d'ammonium en substituant, dans la préparation précédente, les carbonates de l'un ou de l'autre de ces métaux à celui de sodium. Ils ressemblent étroitement au composé sodique par leur aspect et leurs propriétés.

Une solution aqueuse du composé sodique donne un précipité blanc sale avec le sulfate de cuivre ; avec l'azotate d'argent, un précipité jaune qui se dissout dans l'acide azotique étendu tiède et qui se décompose avec formation de bromure d'argent lorsqu'on le fait bouillir; le chlorure mercurique n'y fait naître aucun precipité; le chlorure de mercure y détermine la formation d'un précipité blanc après qu'on a abandonné le mélange au repos pendant un temps très-court (ce précipité consiste en touffes d'aiguilles blanches qui se redissolvent lorsqu'on chauffe); le chlorure de baryum donne aussi un précipité blanc qui se redissout lorsqu'on chauffe la liqueur, et qui, par le refroidissement, se dépose de nouveau, mais sous la forme de longues aiguilles.

Le composé barytique a été préparé par la précipitation d'une solution du composé sodique pur, saturée à froid au moyen de l'azotate de baryum. Le précipité cristallin, presque blanc, qui est très-peu soluble dans l'eau, a été recueilli, lavé, puis desséché dans le vide où il a pris une couleur jaune brillant.

M. Stenhouse a fait, sur ce sel, deux dosages de baryum en précipitant le métal par l'acide sulfurique et en pesant le sulfate. Ces dosages ont donné les nombres suivants :

I. $0^{gr}.646$ de substance ont donné $0^{gr}.175$ de sulfate de baryum.
II. $0^{gr}.534$ — — $0^{gr}.142$ — —

Traduits en centièmes, ces chiffres donnent :

	I	II
Baryum..........	15.93	15.64

Cette composition ne permet pas d'établir une formule qui présente la moindre relation avec celle du corps original. Si l'on considère, en outre, que la couleur du composé barytique change pendant la dessiccation, on sera porté à conclure que, pendant cette dernière opération, le composé produit d'abord se décompose au moins en partie.

La substance cristalline blanche, d'où proviennent ces divers dérivés métalliques, est décomposée par l'iodure de potassium. Lorsqu'on agite une solution éthérée de ce corps avec une solution aqueuse d'iodure potassique, il se dépose un précipité cristallin d'un jaune brillant, qui est à peu près insoluble, mais qui se dissout avec facilité dans l'alcool où, toutefois, il paraît s'altérer.

III. — Action du brome, en présence de l'eau, sur la bromopyrocatéchine.

Quoique la bromopyrocatéchine, comparable en cela au brompyrogallol, ne subisse aucune modification lorsqu'on la chauffe avec du brome sec, elle donne, en présence du brome et de l'eau, une réaction analogue à celle qui se produit dans les mêmes circonstances avec le pyrogallol et que nous venons de décrire. La bromopyrocatéchine étant dissoute dans trois fois son poids de brome, on y ajoute 10 parties d'eau environ et l'on chauffe pendant quelques minutes le mélange dans un bain-marie à la température de 80 degrés. Le brome et la bromopyrocatéchine ne se dissolvent pas dans l'eau en formant une liqueur jaune comme lorsqu'on opère sur le pyrogallol, mais leur mélange se convertit en plaques cramoisi foncé qui s'élèvent à 90 pour 100 de la matière employée. Il faut, dans cette préparation, opérer avec de grands soins, parce que la nouvelle substance est beaucoup plus altérable que le xanthogallol. On la purifie par des cristallisations alternées dans le sulfure et dans le tétrachlorure de carbone, liquides qui, tous deux, la dissolvent très-facilement. Elle est également très-soluble dans l'éther et dans la benzine. Elle fond aux environs de 139 degrés, mais paraît en même temps subir une décomposition. Le pétrole bouillant la décompose également.

Les résultats analytiques sont les suivants :

I. $0^{gr}.243$ de substance ont donné $0^{gr}.442$ de bromure d'argent.
II. $0^{gr}.278$ — — $0^{gr}.505$ — —
III. $0^{gr}.228$ — — $0^{gr}.173$ d'anhydride carbonique et $0^{gr}.007$ d'eau.
IV. $0^{gr}.276$ — — $0^{gr}.209$ — — $0^{gr}.006$ —

Traduits en centièmes, ces nombres conduisent à la composition centésimale ci-dessous :

	I	II	III	IV	Moyenne.
Carbone..........	.....	.....	20.69	20.65	20.67
Hydrogène........	.....	.....	0.34	0.24	0.29
Brome............	77.41	77.31	.....	.....	77.36

d'où l'on peut déduire la formule empirique $C^{18}H^{2}Br^{10}O$, laquelle exige :

Carbone............	20.89
Hydrogène..........	0.19
Brome..............	77.38

On peut admettre que la substance se forme en vertu de l'équation :

$$\underbrace{4\,C^{6}H^{2}Br^{4}O^{2}}_{\text{Bromopyrocatéchine.}} + \underbrace{5\,Br^{2}}_{\text{Brome.}} = \underbrace{5\,H^{2}O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^{18}H^{2}Br^{10}O}_{\text{Nouveau corps.}} + \underbrace{6\,CO^{2}}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{16\,HBr}_{\text{Acide bromhydrique.}}$$

M. Stenhouse propose pour ce corps le nom arbitraire d'*érythropyrocatéchine*.

Une solution éthérée d'érythropyrocatéchine, traitée par une solution aqueuse de carbonate de sodium, par la méthode qui a été écrite plus bas à propos du xanthogallol, donne un dérivé sodique analogue à celui qui prend naissance avec le pyrogallol. Ce dernier présente une couleur vert foncé, possède l'état métallique à un haut degré et s'altère promptement lorsqu'on l'abandonne au contact des solutions alcalines.

(*Journal of the chemical Society*, [2], t. XIII, p. 1.)

Action du brome sur les acides protocatéchique, gallique et tannique.

Par M. J. Stenhouse.

I. — Action du brome sur l'acide protocatéchique.

M. Barth a démontré que, lorsqu'on traite à froid l'acide protocatéchique par un excès de brome, 1 atome d'hydrogène de cet acide est remplacé par 1 atome de brome, avec production d'acide monobromoprotocatéchique $C^7H^5BrO^4$. Toutefois, si l'on chauffe l'acide monobromoprotocatéchique ainsi produit, ou l'acide protocatéchique lui-même, à 100 degrés avec un excès de brome dans des tubes scellés à la lampe, la réaction qui a lieu est toute différente, ainsi que M. Stenhouse l'a démontré. Il se dégage un mélange d'acide bromhydrique et d'anhydride carbonique, et il se forme de la tétrabromopyrocatéchine :

$$\underbrace{C^7H^6O^4}_{\text{Acide protocatéchique.}} + \underbrace{4Br^2}_{\text{Brome.}} = \underbrace{C^6H^2Br^4O^2}_{\text{Tétrabromopyrocatéchine.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{4HBr}_{\text{Acide bromhydrique.}}$$

Comme on le sait, l'acide protocatéchique se dédouble en pyrocatéchine et en anhydride carbonique lorsqu'on le distille à une haute température ; mais ce dédoublement ne se produit pas à 100 degrés. On voit donc que la présence du brome, outre qu'il donne lieu à un produit de substitution tétrabromé, détermine le dédoublement de l'acide qui, sans lui, exigerait une chaleur beaucoup plus forte. La tétrabromopyrocatéchine ainsi produite cristallise en longues aiguilles soyeuses et possède toutes les propriétés qui ont été si bien décrites par M. Hlasiwetz. Le meilleur menstrue, dans lequel on puisse la faire cristalliser, est l'acide acétique ordinaire d'une densité de 1.050. Elle fond à 187 degrés.

Soumise à l'analyse, elle a donné les résultats suivants :

I.	$0^{gr}.229$ de substance	ont donné	$0^{gr}.406$ de bromure d'argent.	
II.	$0^{gr}.329$	—	—	$0^{gr}.580$ — —
III.	$0^{gr}.267$	—	—	$0^{gr}.165$ d'anhydride carbonique et $0^{gr}.016$ d'eau.

Ces nombres, traduits en centièmes, conduisent à la composition centésimale suivante, qui concorde avec celle de la tétrabromopyrocatéchine :

	Calculé.	Trouvé. I	II	III
	—	—	—	—
Carbone	16.90	.....	.....	16.86
Hydrogène	0.47	.....	.....	0.66
Brome	75.12	75.44	75.01	.....

Quoique le brome sec, en agissant sur l'acide protocatéchique, ne donne rien autre que l'acide monobromoprotocatéchique, le bromure d'iode agit plus énergiquement dans les mêmes conditions et donne naissance à de la bromopyrocatéchine.

Préparation de l'acide protocatéchique. — De toutes les sources d'acide protocatéchique, la gomme kino des Indes orientales est de beaucoup la plus avantageuse, aussi bien au point de vue de l'abondance du produit qu'à celui de la rapidité de l'opération.

On ajoute peu à peu 1 partie de gomme kino en poudre fine à 3 parties d'hydrate de sodium fondu, en remuant constamment le mélange pendant qu'on y introduit la résine. Le meilleur moyen de l'introduire consiste à la tamiser au-dessus du bain de soude fondue. Dès que le mélange a acquis une couleur jaune orangé brillant, on le verse sur une pierre ou

dans un plat de fer et on le laisse refroidir. On brise ensuite le gâteau, on le dissout dans environ vingt fois son poids d'eau chaude et l'on ajoute, par petites portions, à la liqueur assez d'acide sulfurique dilué pour la rendre légèrement acide, après quoi on l'abandonne à elle-même pendant vingt-quatre heures. Il s'y dépose alors une grande quantité de sulfate de soude en cristaux. On filtre l'eau-mère brun foncé, qui renferme l'acide protocatéchique, pour la débarrasser de ces cristaux et d'une substance goudronneuse, et on l'agite avec de l'éther. La couche éthérée est ensuite séparée de la couche aqueuse sous-jacente et distillée au bain-marie. Il reste un sirop noirâtre qui, abandonné au repos, laisse déposer l'acide protocatéchique en cristaux. On sépare les eaux-mères des cristaux au moyen d'une trompe pneumatique, et l'on purifie ces derniers par une ou deux cristallisations dans une petite quantité d'eau bouillante additionnée de sulfure de plomb récemment précipité, qui retient la substance colorante.

Si l'on dissout le kino dans l'eau fortement acidifiée par de l'acide sulfurique et qu'on fasse bouillir la liqueur pendant une heure, il se dépose une poudre d'un rouge brillant (rouge de kino), qui est insoluble dans l'eau. Cette poudre, fondue avec environ quatre fois son poids d'hydrate sodique. fournit de l'acide protocatéchique plus pur que la gomme primitive. Une poudre rouge analogue (rouge de mélèze) s'obtient par l'ébullition de l'extrait d'écorce de mélèze avec de l'acide sulfurique étendu, et donne également avec facilité de l'acide protocatéchique quand on le fond avec de la soude caustique, tandis que l'extrait, traité directement par la soude en fusion, ne donne pas de bons résultats. La proportion d'acide protocatéchique, que l'on peut préparer au moyen du cachou, est fort petite et se purifie difficilement. La catéchine pure est cependant une des meilleures sources de cet acide ; mais elle n'est supérieure ni à la gomme kino des Indes, ni au rouge de mélèze.

II. — Action du brome sur l'acide gallique et sur le tannin.

Comme l'acide gallique présente, vis-à-vis du pyrogallol, la même relation que l'acide protocatéchique vis-à-vis de la pyrocatéchine, il semblait probable que, sous l'influence du brome aqueux à 100 degrés, il subirait une décomposition analogue. De fait, M. Stenhouse a reconnu que, dans cette réaction, il se dégage de l'anhydride carbonique et de l'acide bromhydrique, tandis qu'il se forme du tribromopyrogallol :

$$\underbrace{C^7H^6O^5}_{\text{Acide gallique.}} + \underbrace{3\,Br^2}_{\text{Brome.}} = \underbrace{C^6H^3Br^3O^3}_{\text{Tribromopyrogallol.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{3\,HBr}_{\text{Acide bromhydrique.}}$$

Ici encore, l'action du brome humide diffère de celle du brome sec. On sait, en effet, par les travaux de M. Grimaux, que, lorsqu'on chauffe l'acide gallique et le brome sans eau, à 100 degrés, il ne se produit que de l'acide dibromogallique $C^7H^4Br^2O^5$.

Si l'on chauffe à 100 degrés, dans un tube fermé à la lampe, du tannin avec un excès de brome du commerce, il se dégage de grandes quantités d'acide bromhydrique et d'anhydride carbonique, et il reste, après qu'on s'est débarrassé de l'excès de brome, du tribromopyrogallol. Mais si l'on a soin de dessécher complétement et le tannin et le brome, la réaction est toute différente : il se dégage encore de l'anhydride carbonique et de l'acide bromhydrique mais le produit consiste en une masse amorphe de couleur foncée, tout à fait distincte des cristaux incolores de tribromopyrogallol. M. Stenhouse n'a point encore fait l'étude de ce produit ; mais il considère la réaction qu'il a fait connaître comme confirmant les vues de M. Schiff sur le tannin.

M. Schiff, on le sait, considère le tannin non comme un glucoside tannique, mais comme un simple anhydride digallique.

C'est à juste titre que M. Stenhouse tire cette conclusion de ses expériences, puisque, dans le dédoublement du tannin par le brome humide, on ne trouve que les produits du dédoublement de l'acide gallique et rien que l'on puisse envisager comme résultant de l'action du brome sur les éléments de la glucose. L'eau renfermée dans le brome du commerce a été suffisante pour convertir le tannin en acide gallique qui a été décomposé, à son tour, avec élimination d'anhydride carbonique et formation de pyrogallol.

III. — Action du chlore sur l'acide protocatéchique et sur le pyrogallol.

Quand on chauffe l'acide protocatéchique à 100 degrés avec une solution saturée de chlore dans le tétrachlorure de carbone, dans des tubes scellés à la lampe, il se produit un corps chloré qui, après plusieurs cristallisations dans le sulfure de carbone, se présente en aiguilles incolores. Une réaction semblable s'observe lorsqu'on fait agir la solution de chlore sur le pyrogallol. Les aiguilles incolores n'ont point encore été étudiées.

(*Journal of the chemical Society* [ser. 2], t. XIII, p. 7.)

Sur la coumarine propionique et quelques-uns de ses dérivés.

Par M. W.-H. Perkin.

On sait que M. Perkin a obtenu la coumarine ordinaire $C^9H^6O^2$ par l'action de l'anhydride acétique sur l'hydrure de salicyle sodé, et des homologues de la coumarine (butyro-coumarine, valéro-coumarine) préparées par la même méthode au moyen des anhydrides valérique et butyrique. Les équations qui rendent compte de ces réactions sont les suivantes :

1° $$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.H\\ONa\end{matrix}\right\}}_{\text{Hydrure de salicyle sodé.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O}_{\text{Anhydride acétique.}} = \underbrace{C^2H^3O.ONa}_{\text{Acétate sodique.}} + \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.H\\O.C^2H^3O\end{matrix}\right.}_{\text{Aldéhyde acétyl-salicylique.}}$$

2° $$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.H\\O.C^2H^3O\end{matrix}\right\}}_{\text{Aldéhyde acétyl-salicylique.}} - \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^9H^6O^2}_{\text{Coumarine.}}$$

Nous écrivons la formule de la coumarine en bloc parce que nous ignorons la formule rationnelle de ce corps, que M. Perkin suppose être :

$$C^6H^5\left\{\begin{matrix}(CO)''\\C^2H^3O\end{matrix}\right.$$

Dans l'hypothèse de ce chimiste, la coumarine ordinaire ou coumarine acétique serait donc le résultat de la combinaison de l'acétyle avec un radical C^7H^5O, *le diptyle*, et les autres coumarines résulteraient de l'union du diptyle avec d'autres radicaux acides.

Quoi qu'il en soit de cette hypothèse, il est un fait établi, c'est qu'en faisant agir les anhydrides acétique, butyrique et valérique sur l'hydrure de salicyle sodé, on a obtenu la coumarine ordinaire et deux homologues de ce corps.

Pour compléter la série des coumarines, il restait à préparer la coumarine propionique, dont les propriétés étaient d'autant plus intéressantes à étudier que ce corps était le plus rapproché de la coumarine acétique. C'est cette lacune que vient de combler M. Perkin dans le présent travail.

Pour préparer la coumarine propionique, il fallait se procurer d'abord l'anhydride propionique pur. A cet effet, il a distillé du chlorure de propionyle avec du propionate de sodium sec, obtenu lui-même par la neutralisation de l'acide propionique résultant de l'hydratation du cyanure d'éthyle. L'anhydride propionique est un liquide incolore, doué d'une odeur quelque peu semblable à celle de l'anhydride butyrique, quoique un peu plus irritante. Il bout entre 168 et 169 degrés, et présente une densité de 1.0169 à 15 degrés.

Soumis à l'analyse, il a donné les nombres suivants :

I. 0gr.198 de substance ont donné 0gr.4035 d'anhydride carbonique et 0gr.140 d'eau.
II. 0gr.293 — — 0gr.5965 — — 0gr.204 —

Traduits en centièmes, ces nombres conduisent à la composition centésimale suivante, qui concorde très-bien avec ce qu'exige la formule de l'anhydride propionique :

	Trouvé. I	Trouvé. II	Théorie.
Carbone	55.55	55.45	55.38
Hydrogène	7.89	7.73	7.69

COUMARINE PROPIONIQUE.

L'anhydride propionique agit beaucoup plus lentement que l'anhydride acétique sur l'hydrure de sodium-salicyle; si cependant on chauffe le mélange, l'action se détermine et l'on obtient tout de suite un produit fluide.

M. Perkin, dans ses expériences, a toujours employé un grand excès d'anhydride propionique et a maintenu le produit fluide en ébullition pendant une heure et plus. Il a ensuite distillé pour chasser l'excès d'anhydride propionique et l'acide propionique formé dans la réaction par l'action de l'eau qu'abandonne l'hydrure de propionyl-salicyle sur l'anhydride agissant comme déshydratant. La coumarine brute, qui reste de la cornue, est débarrassée du propionate de soude qu'elle contient par une ébullition, plusieurs fois répétée, avec de l'eau. Elle gagne le fond du vase sous la forme d'une huile lourde qui, refroidie, se convertit en une masse cristalline brunâtre. Pour la purifier, on la distille afin de la rendre incolore; on la presse fortement entre plusieurs doubles de papier buvard et on la fait cristalliser deux fois dans l'alcool. On l'obtient ainsi en beaux prismes obliques un peu transparents, qui, soumis à l'analyse, ont donné les nombres suivants :

I.	$0^{gr}.273$ de substance	ont donné	$0^{gr}.760$ d'anhydride carbonique	et	$0^{gr}.126$ d'eau.	
II.	$0^{gr}.2675$	—	$0^{gr}.738$	—	$0^{gr}.1265$	—

Ces nombres, traduits en centièmes, conduisent à la composition centésimale suivante, qui concorde étroitement avec celle qu'exige la formule $C^{10}H^{8}O^{2}$ de la propiocoumarine :

	Trouvé. I	Trouvé. II	Théorie pour la formule $C^{10}H^{8}O^{2}$.
Carbone...........	74.90	75.21	75.00
Hydrogène........	5.12	5.25	5.00

La propiocoumarine possède une odeur difficile à distinguer de celle de la coumarine ordinaire. Elle fond à 90 degrés et se prend en une belle masse cristalline par le refroidissement. Elle peut être distillée sans subir de décomposition ; l'eau bouillante la dissout fort peu, mais assez cependant pour que la liqueur devienne laiteuse en se refroidissant et abandonne alors des petits cristaux fins comme des cheveux. Elle est modérément soluble à froid, très-soluble à la température de l'ébullition dans l'alcool.

La coumarine propionique ne se dissout presque pas dans la lessive de soude; à chaud, elle fond et vient flotter à la surface. Si cependant on fait bouillir, elle se dissout en formant un liquide jaune pâle qui devient opaque lorsqu'on le concentre. Par le refroidissement de ce liquide, il se sépare une huile qui gagne la surface et qui se solidifie en une masse tenace quand on la refroidit. Celle-ci se dissout facilement dans l'eau. Les acides la décomposent et en séparent de la propiocoumarine inaltérée.

Fondue avec l'hydrate de potassium, cette coumarine, comme la coumarine ordinaire, donne le sel d'un acide qui est probablement l'acide propiocoumarique $C^{10}H^{10}O^{3}$. Cet acide n'a point été encore étudié. Fortement chauffé avec l'hydrate de potassium, il donne de l'acide salicylique.

β - BROMOPROPIOCOUMARINE.

Si, dans la préparation que nous venons de décrire, on remplace l'hydrure de sodium salicyle par l'hydrure de sodium-bromosalicyle, on obtient un produit bromé homologue avec la β - bromocoumarine, c'est-à-dire une propiocoumarine bromée renfermant le brome dans le groupement salicylique. Cristallisé dans l'alcool, ce produit se présente en longues aiguilles.

Quand on mélange la propiocoumarine avec un excès de brome, elle se dissout. Si l'on chauffe ensuite au bain-marie d'abord, puis sur une lampe directe, afin de chasser l'acide bromhydrique formé et l'excès de brome, il reste un produit cristallin dont le poids s'élève à une fois et demie environ celui de la coumarine employée, ce qui démontre que la substitution a porté sur un seul atome d'hydrogène. Recristallisé dans l'alcool, ce corps forme de longues et minces aiguilles identiques avec le produit bromé préparé par la méthode précédente.

L'analyse des substances obtenues par l'une et l'autre méthode conduit aux résultats suivants :

I. $0^{gr}.236$ de substance préparée par l'hydrure de sodium-bromosalicyle ont donné :
$0^{gr}.434$ d'anhydride carbonique et
$0^{gr}.663$ d'eau.

II. $0^{gr}.297$ de substance préparée par l'action du brome sur la propiocoumarine ont donné :
$0^{gr}.5455$ d'anhydride carbonique et
$0^{gr}.077$ d'eau.

III. $0^{gr}.2385$ de la même substance qu'au nº 2 ont donné :
$0^{gr}.4385$ d'anhydride carbonique et
$0^{gr}.065$ d'eau.

Ces chiffres, traduits en centièmes, conduisent à la composition centésimale ci-dessous :

	I	II	III	Moyenne.
Carbone...........	50.15	50.08	50.1	50.11
Hydrogène........	2.96	2.88	3.03	2.956

La formule $C^{10}H^7BrO^2$ de la β-bromopropiocoumarine exige :

Carbone...........	50.20
Hydrogène..........	2.92

La β-propiocoumarine fond quand on la chauffe à 146 degrés et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. On peut la distiller; mais cette opération exige de grandes précautions; l'alcool bouillant la dissout facilement, mais moins abondamment cependant que la propiocoumarine ordinaire. Elle se dissout peu à peu dans une lessive bouillante de potasse d'où les acides la reprécipitent inaltérée. Fondue avec l'hydrate potassique, elle donne naissance à du bromure de potassium et à un produit rouge orangé dont l'étude n'a point été faite.

β-DIBROMOPROPIOCOUMARINE.

Si l'on chauffe pendant quelques heures à 150 degrés, dans un tube scellé à la lampe, de la propiocoumarine avec deux fois son poids de brome dissous dans le sulfure de carbone, et qu'on fasse cristalliser à deux reprises le produit dans la benzine bouillante, on obtient une substance qui donne à l'analyse les résultats ci-dessous :

I. $0^{gr}.296$ de substance ont donné $0^{gr}.417$ d'anhydride carbonique et $0^{gr}.056$ d'eau.
II. $0^{gr}.3085$ — — $0^{gr}.436$ — — $0^{gr}.058$ —

Ces nombres, traduits en centièmes, conduisent à la composition centésimale suivante, qui est à peu près d'accord avec celle que la théorie exige pour la formule $C^{10}H^6Br^2O^2$:

	Trouvé.		
	I	II	Théorie.
Carbone...........	38.41	38.6	37.73
Hydrogène.........	2.11	2.19	1.90
Brome..............	.....	.....	50.31
Oxygène...........	.....	.....	10.06

On remarque que la substance renferme un léger excès de carbone et d'hydrogène. Cela tient probablement à ce qu'elle renferme des traces du produit monobromé.

M. Perkin croit que les deux atomes de brome sont, l'un et l'autre, attachés au noyau benzénique; il fonde cette opinion, que nous trouvons justifiée, sur ce fait que ce brome ne peut être éliminé que par les alcalis en fusion et nullement par les solutions alcalines, tandis qu'il s'éliminerait sous l'influence de ces solutions s'il était attaché au carbone du groupe propionyle. Fondue avec la potasse, la β-dibromopropiocoumarine se convertit, comme le produit monobromé, en un corps rouge orangé, non étudié jusqu'ici.

DIBROMURE DE PROPIOCOUMARINE.

Exposée à l'action des vapeurs de brome à froid, la coumarine propionique se transforme

en un liquide visqueux en augmentant beaucoup de poids. Le produit paraît être un dibromure correspondant au dibromure de coumarine; mais il n'a pas été obtenu assez pur pour pouvoir être analysé. Les alcalis caustiques en séparent la propiocoumarine, inaltérée toutefois, ce qui distingue ce corps du dibromure de la coumarine ordinaire. Ce dernier, en effet, traité par les alcalis, perd HBr au lieu de perdre Br^2 et fournit de l'α- bromocoumarine au lieu de régénérer la coumarine ordinaire. Quant à l'α- bromocoumarine, elle se convertit finalement, par l'action d'un excès d'alcali, en acide coumarilique.

ACIDE SULFOPROPIOCOUMARILIQUE.

La coumarine propionique se dissout dans l'acide sulfurique fumant sans changer de couleur et, lorsqu'on chauffe pendant quelques instants le mélange au bain-marie, elle se convertit intégralement en un sulfacide dont on obtient facilement le sel barytique en saturant la liqueur par un excès de carbonate de baryum et en filtrant; la liqueur concentrée et abandonnée à elle-même donne des cristaux petits, mais brillants, qui renferment beaucoup d'eau de cristallisation. Une partie de cette eau s'élimine par la dessiccation du sel dans le vide. Le reste, à 150 degrés seulement.

Le sulfopropiocoumarilate de baryum a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. 0gr.0855 de substance desséchée à 150 degrés ont donné :
0gr.0325 de sulfate de baryum = 22.26 pour 100 de baryum.

II. 0gr.297 de substance desséchée à l'air ont perdu, à 150 degrés :
0gr.068 d'eau = 22.9 pour 100 d'eau.

La formule $C^{20}H^{14}O^4Ba''S^2O^6$ exige 22.77 pour 100 de baryum, et la formule $C^{20}H^{14}O^4BaS^2O^6 + 10H^2O$, 22.9 pour 100 d'eau.

Il résulte des expériences que nous venons de décrire que, si la propiocoumarine se rapproche de la coumarine acétique par la plupart de ses propriétés, elle en diffère par quelques-unes, notamment par sa tendance à produire, avec le brome, des dérivés β, tandis qu'avec la coumarine acétique ce sont des dérivés α qui prennent naissance.

(*Journal of the chemical Society* [ser. 2], t. XIII, p. 10.)

Sur le produit d'addition du propylène à l'acide hypochloreux.

Par M. L. Henry.

On sait depuis longtemps, par les travaux de M. Markownikoff, que, par l'addition de l'acide hypochloreux au propylène, il se produit de la monochlorhydrine propylénique C^3H^7ClO. Les expériences de M. Henry ont eu pour but de déterminer la constitution de cette monochlorhydrine propylénique.

Pour préparer la matière première de ses recherches, ce chimiste a réparti, dans sept flacons de capacité diverse, 43 litres environ de gaz propylène C^3H^6 et il y a ensuite introduit la solution d'acide hypochloreux provenant de l'action du chlore sur 600 grammes environ d'oxyde de mercure. Cette solution occupait un volume de 2 litres $^1/_2$. Le liquide a été agité et maintenu, pendant trois jours, en contact avec le gaz dans l'obscurité, après quoi on l'a agité avec une grande quantité d'éther. Le liquide éthéré a été traité d'abord par l'acide sulfhydrique qui l'a débarrassé du chlore mercurique, puis filtré et distillé. Le résidu renfermait, en proportions à peu près égales, un mélange de monochlorhydrique propylénique $C^3H^6\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right\}$ et de dichlorhydrine glycérique $C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\Cl^2\end{matrix}\right\}$ bouillant vers 180 degrés et résultant de l'action de l'acide hypochloreux sur le chlorure d'allyle que le propylène renfermait.

Peu satisfait de ce résultat, M. Henry, pour éviter la présence du chlorure d'allyle, a préparé le propylène par la méthode de MM. Berthelot et de Luca, méthode qui consiste, on le sait, à faire agir à chaud un mélange d'acide chlorhydrique et de mercure sur l'iodure d'allyle, et il a purifié le gaz en le faisant passer dans un mélange réfrigérant d'abord et dans une solution de soude ensuite.

Le gaz ainsi purifié lui a fourni 22 grammes de monochlorhydrine propylénique pure, bouillant entre 127 et 128 degrés, d'une densité de 1.095 à 11 degrés et d'une densité de

vapeur égale à 3.15, tous chiffres qui concordent avec ceux fournis par M. Markownikoff. C'est sur ces 22 grammes que M. Henry a opéré, par oxydation.

M. Henry a introduit ce corps, par petites portions, dans 100 grammes d'acide azotique formé par le mélange de 30 parties d'acide azotique monohydraté fumant $AzHO^3$ et de 70 grammes d'acide ordinaire. Il s'y dissout avec une légère élévation de température en se convertissant en chloroazotate de propylène. $C^3H^6(AzO^3)Cl$. On a maintenu le mélange au froid pendant vingt-quatre heures, puis on l'a chauffé pendant tout un jour en l'immergeant dans l'eau tiède. L'oxydation s'est faite paisiblement avec dégagement de vapeurs rutilantes, et le liquide, qui s'était d'abord coloré en brun, s'est éclairci vers la fin de l'opération en prenant une teinte orangé clair.

Le produit de l'oxydation ayant été ensuite agité avec de l'éther, puis l'éther ayant été chassé par distillation, il est resté un liquide dont M. Henry a pu extraire, par quelques distillations fractionnées, une certaine quantité d'acide chloropropionique pur, $C^6H^5ClO^2$. La monochlorhydrine propylénique s'est donc comportée, en cette circonstance, comme de l'alcool propylique monochloré.

$$\underbrace{C^6H^7OH}_{\text{Alcool propylique.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^6H^5O.OH}_{\text{Acide propionique.}}$$

$$\underbrace{C^6H^6Cl.OH}_{\text{Monochlorhydrine propylénique ou alcool propylique chloré.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^6H^4ClO.OH}_{\text{Acide monochloropropionique.}}$$

Le rendement en acide monochloropropionique a été d'ailleurs assez faible, parce que, comme dans toutes les réactions de ce genre, il s'est formé une quantité assez notable de chloropicrine $CCl^3(AzO^2)$.

L'acide chloropropionique ainsi obtenu est identique par toutes ses propriétés avec celui qu'on prépare par l'action de l'eau sur le produit du perchlorure de phosphore sur l'acide lactique (Wurtz-Buchanan). C'est un liquide incolore, épais, visqueux, fortement acide, facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, d'une densité de 1.26 à 13 degrés, volatil sans décomposition entre 180 et 185 degrés et d'une densité de vapeur égale à 3.64.

L'analyse de ce produit a conduit aux résultats suivants :

I. $0^{gr}.4002$ de substance ont donné $0^{gr}.5318$ de chlorure d'argent.
II. $0^{gr}.3142$ — — $0^{gr}.4196$ — argentique.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent, pour la proportion centésimale :

	Trouvé.		
	I	II	Théorie.
Chlore	32.87	33.03	32.72

Il résulte de ce travail que l'acide hypochloreux, en agissant sur le propylène, se comporte comme avec les dérivés allyliques en général, c'est-à-dire qu'il donne une monochlorhydrine primaire répondant à la formule :

$$\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l}OH\\H^2\end{array}\right.\\ | \\ C\left\{\begin{array}{l}H\\Cl\end{array}\right.\\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Il résulte de là que le produit d'oxydation C^3H^5ClO obtenu par M. Markownikoff n'est pas de l'*acétone monochlorée*, comme l'avait cru ce chimiste, mais de l'*aldéhyde propylique monochlorée* $CH^3 - CClH - CO.H$. C'est un composé nouveau qui peut prendre rang parmi les dérivés tricarbonés.

Au glycol propylique ordinaire $CH^2OH - CH.OH - CH^3$, qui est un glycol mi-primaire, mi-secondaire, correspondent les deux chlorhydrines $CH^2.OH - CH.Cl - CH^3$ et $CH^2Cl - CH.OH - CH^3$, dont l'une, la première, est un véritable alcool monoatomique primaire chloré, tandis que la seconde peut être considérée comme un alcool monoatomique chloré

secondaire. Ces deux chlorhydrines sont actuellement connues toutes les deux. L'une, la première, est celle dont nous venons de faire connaître les propriétés ; l'autre est un produit que l'on obtient en hydratant le chlorure d'allyle $CH^2 = CH - CH^2Cl$ par l'acide sulfurique. M. Henry pense que cette chlorhydrine secondaire est celle qui prend naissance lorsqu'on fait agir l'acide chlorhydrique sur le propyl-glycol lui-même.

On sait depuis 1860 que la monochlorhydrine primaire, traitée par le cyanure de potassium, puis par les alcalis, fournit un acide oxybutyrique $C^4H^8O^3$, que M. Markownikoff rattache à l'acide butyrique normal et qu'il représente par la formule :

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C\begin{cases} H \\ OH \end{cases} \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Il est maintenant évident, la constitution de cette monochlorhydrine étant nettement déterminée par les expériences de M. Henry, que cette formule de l'acide oxybutyrique obtenu par M. Markownikoff est inexacte, et que ce corps n'est autre que l'acide isoxybutyrique répondant à la formule :

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ C\begin{cases} H \\ CO.OH \end{cases} \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Cet acide doit lui-même, par oxydation, échanger H^2 contre O et fournir l'acide iso-succinique :

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ C\begin{cases} H \\ CO.OH \end{cases} \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

(*Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXIX, p. 1258.)

Sur le perbromure d'acétylène bromé.

Par M. E. Bourgoin.

On sait depuis longtemps que, dans l'action d'un excès de brome sur l'acétylène C^2H^2, il se forme, outre le perbromure d'acétylène $C^2H^2Br^4$, un produit de substitution accompagné d'un dégagement d'acide bromhydrique.

M. Bourgoin, voulant préparer des quantités notables de ce produit pour en étudier les propriétés, a chauffé pendant deux jours, à 165 degrés, dans des tubes scellés, du perbromure d'acétylène avec un excès de brome. Au-dessous de cette température, l'attaque est très-incomplète ; au-dessus, elle va trop loin et il se forme du perbromure de carbone C^2Br^6.

Le produit chauffé pendant deux jours, à 165 degrés, donne, dans un mélange réfrigérant, une abondante cristallisation qu'on purifie en l'exprimant entre plusieurs doubles de papier Joseph et en abandonnant ensuite à l'évaporation spontanée sa solution alcoolique faite à froid. Il se forme ainsi de belles aiguilles prismatiques, douées d'un grand éclat, qui peuvent atteindre jusqu'à 2 et 3 centimètres de longueur.

Soumis à l'analyse, ces cristaux donnent les chiffres suivants, qui conduisent à la formule C^2HBr^5 du perbromure d'acétylène bromé pur :

I. $0^{gr}.4015$ de substance ont donné $0^{gr}.888$ de bromure d'argent.
II. $0^{gr}.659$ — — $0^{gr}.137$ d'anhydride carbonique et $0^{gr}.002$ d'eau.

Ces chiffres, traduits en centièmes, conduisent aux résultats centésimaux ci-dessous :

	Calculé.	Trouvé.
Carbone	5.65	5.66
Hydrogène	0.24	0.37
Brome	94.11	94.11
	100.00	

Le perbromure d'acétylène bromé est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone; il fond entre 56 et 57 degrés. Il ne s'altère pas jusqu'à 160 degrés. Au-dessus de cette température, il brunit et distille vers 200 degrés, sans s'altérer néanmoins d'une manière notable. Chauffé avec du brome à 180 degrés, il se convertit en sesquibromure de carbone avec dégagement d'acide bromhydrique. Il a la même composition que le dibromure d'éthylène tribromé qui, suivant M. Reboul, bout entre 48 et 50 degrés, et se décompose par la chaleur. Est-il isomère ou identique avec ce dernier corps? On est obligé de s'arrêter à cette seconde hypothèse, car une détermination cristallographique, faite par M. Friedel, a donné pour l'angle du prisme 104°.16, tandis qu'en mesurant le même angle sur les cristaux de bromure d'éthylène tribromé, le même chimiste avait antérieurement trouvé 104°.20′. M. Bourgoin suppose que son produit est plus pur que celui qu'avait analysé M. Reboul et explique ainsi les différences qui ont été observées entre les propriétés de ces deux corps.

(*Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXX, p. 325.)

Troisième édition des **Principes de chimie fondée sur les théories modernes.**

Par M. A. Naquet.

(Savy, libraire-éditeur, rue Hautefeuille, n° 24, à Paris. — 2 vol. in-12. — Prix : 10 fr.)

Nous avons beaucoup hésité à parler de la troisième édition de nos *Principes de chimie*, parce qu'il n'est rien de plus désagréable que de parler de soi. Mais nous nous sommes dit que, lorsqu'on se charge d'un compte-rendu général des travaux chimiques, il serait injuste d'exclure de ce compte-rendu un travail intéressant parce qu'on en est l'auteur, et nous avons cru concilier ce qu'exigent la modestie et les droits de la science en ne parlant de notre livre qu'à la fin de notre compte-rendu, et en en parlant avec le moins possible de détails.

Tous les chimistes connaissent les *Principes de chimie fondée sur les théories modernes*, que nous publiâmes pour la première fois en 1864 et qui eut sa seconde édition en 1867. C'est la troisième édition de cet ouvrage qui vient de paraître à la librairie Savy.

En 1864, le but que nous nous étions proposé était de réunir groupées, synthétisées dans un livre, les théories, éparses dans mille recueils, qui venaient de transformer la chimie. Ce but que nous poursuivions répondait à un besoin réel, car notre première édition fut rapidement épuisée; car, la glace étant rompue, les chimistes partisans des nouvelles idées, qui n'osaient pas jusque-là faire passer ces idées dans leur enseignement, s'y décidèrent enfin; car les livres écrits dans la nouvelle notation se multiplièrent. Notre travail réalisa donc un progrès réel.

En 1867, nous offrîmes au public une nouvelle édition de notre ouvrage considérablemen revue et augmentée : revue, c'est-à-dire mise au courant des découvertes des trois dernières années qui venaient de s'écouler; augmentée, parce que, voulant faire d'un livre jusque-là purement théorique un livre pratique, suffisant à la préparation des examens, nous y introduisîmes la description des corps les plus usuels, ne nous bornant plus à faire des descriptions de groupes, mais faisant aussi des descriptions d'espèces. Nous disions alors dans la préface :

« On y trouve une discussion plus complète et plus détaillée des questions qui divisent encore les chimistes. En outre, la partie descriptive, que nous avions dû restreindre beaucoup dans la première édition, a reçu des *développements considérables*, de manière à répondre complétement au programme de tous les examens. »

Nous ajoutions :

« Nous avons fait, d'ailleurs, tous nos efforts pour rendre très-claires les démonstrations théoriques aussi bien que l'exposé des faits; mais nous nous sommes surtout attaché pour cela à n'employer jamais aucune expression qui n'eût été déjà définie et expliquée; à suivre, en un mot, l'ordre logique que l'on suit dans les sciences mathématiques. »

La troisième édition a subi, elle aussi, des modifications profondes, modifications d'autant

plus considérables que la chimie, surtout la chimie du carbone, a fait depuis cette époque de plus grands progrès.

Dans le premier volume, nous avons complété la discussion de la question de la dissociation, en exposant les dernières expériences faites sur ce sujet; nous avons complété également l'histoire des composés du silicium et, enfin, nous avons apporté à cette partie de notre ouvrage beaucoup d'autres changements moins considérables, qui cependant ont leur importance.

Dans la partie de l'ouvrage consacrée à la chimie organique, nous avons séparé des corps gras les composés aromatiques, dont l'étude constitue à cette heure une branche vraiment spéciale de la chimie du carbone.

Les chapitres consacrés aux généralités sur les différentes fonctions de la série grasse, sur les hydrocarbures, les alcools primaires, secondaires et tertiaires ont été beaucoup développés. Nous y avons surtout introduit les notions d'hydrocarbures normaux ou primaires, secondaires et tertiaires dont les plus récentes découvertes ont démontré l'importance.

Les autres composés organiques dérivant des hydrocarbures par substitution, nous avons été entraîné à faire la même distinction pour les alcools, les acides, etc.

La série aromatique forme aujourd'hui une partie très-considérable de la chimie du carbone; elle est d'autant plus intéressante que l'industrie a mis à profit des découvertes fondées sur les spéculations théoriques les plus élevées pour l'obtention des magnifiques matières colorantes qui offrent un éclat et une pureté de teintes inconnues jusque-là.

Le chapitre qui traite de la constitution de cette série est donc entièrement nouveau. Nous avons aussi accordé plus de détails à l'étude de quelques-uns des composés aromatiques pris isolément.

Enfin, dans tout l'ouvrage, nous avons substitué aux formules graphiques de M. Kékulé, les formules de constitution plus claires, plus simples dont on fait usage depuis peu d'années. En général, nous avons employé le plus souvent possible ces formules développées, parce que l'inspection d'une formule suffit pour rendre immédiatement compte de l'isomérie de deux composés et sert à fixer dans la mémoire la dérivation et les réactions des corps.

Voilà en peu de mots ce que nous avons fait. Nous laissons au public le soin d'apprécier, de juger notre œuvre.

Nous ne voulons cependant pas terminer ce compte-rendu sans relever nous-même une erreur que nous avons commise à la page 23, deuxième alinéa, en disant :

« ..... C'est à Gerhardt que revient l'honneur d'avoir remis en vigueur l'hypothèse d'Ampère, en montrant que tous les poids moléculaires doivent correspondre à un même volume gazeux.

Gerhardt s'est, en effet, rallié à la théorie d'Avogadro et d'Ampère dans son immortel ouvrage ; mais il l'avait antérieurement combattue dans son *Compte-rendu des travaux chimiques pour 1851* (p. 146, 147, 150).

C'est M. Cannizaro qui, le premier, a montré qu'en modifiant les formules de Gerhardt, en ce qui concerne les métaux, on fait disparaître toutes les objections à la théorie d'Avogadro et d'Ampère, et l'on met d'accord les trois lois des densités gazeuses, des chaleurs spécifiques et de l'isomorphisme. Le premier, aussi, il a expliqué les densités des vapeurs anomales par la théorie de la dissociation qu'il soutint dans une discussion mémorable contre M. Deville. Kopp ayant émis la même idée un mois plus tard, M. Cannizaro réclama la priorité, qui ne lui fut pas contestée.

M. Cannizaro, que nous aimons autant comme homme que nous l'estimons comme chimiste, nous ayant fait remarquer cette erreur, nous la rectifions avec un grand plaisir. Nous regrettons seulement qu'il ne l'ait pas relevée il y a onze ans — car elle date de la première édition — elle ne se serait pas reproduite dans les éditions suivantes.

ÉOSINE (1).

En 1871, le chimiste Bæyer découvrait toute une série de matières colorantes en traitant diverses substances organiques par de l'acide phtalique. Ces matières colorantes, découvertes par M. Bæyer, ressemblaient bien aux matières colorantes contenues dans les bois en usage dans la teinture. Comme celles-ci, les couleurs de Bæyer produisent des précipités colorés avec les sels métalliques.

Nous devons à Bæyer la découverte de très-intéressantes réactions de l'acide phtalique sur les différentes compositions organiques produisant une série de couleurs artificielles. Il serait impossible de les relater toutes dans un mémoire, et il est très-probable qu'en suivant les idées de ce chimiste, on arrivera dans un temps qui paraît assez rapproché à la production des matières colorantes artificielles des bois de teinture, comme le fait s'est déjà produit pour la garance. Nous allons parler de cette magnifique couleur dont l'extension tend à devenir très-importante. L'oxydation de la naphtaline produit, comme l'on sait, l'acide naphtalique, autrement dit acide phtalique, dont la composition est $C^{16}H^4O^6$. C'est là le corps qui sert à la préparation des matières colorantes de Bæyer.

L'assa-fœtida, qui nous est importée de l'Asie, est une résine que tout le monde connaît à cause de son odeur repoussante. En faisant fondre avec la soude caustique cette résine, on obtient un corps dont la composition s'indique par $(C^{12}H^5)HO^4$. Il est fusible à 99 degrés et se dissout dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Elle colore d'abord en rouge et ensuite en brun. On lui a donné le nom de résorcine. En traitant la résorcine par de l'acide phtalique à la température de 195 degrés, Bæyer obtint le corps auquel il a donné le nom de fluoresceïne. Ce corps cristallise de sa solution alcoolique en croûtes d'un beau rouge qui se dissout dans la potasse et qui se précipite par les acides en une poudre rouge brique. Sa composition se traduit par $C^{40}H^{12}O^{10}$.

Elle se transforme en une matière incolore au moyen des agents réducteurs et devient alors la fluorescine, absolument comme l'hématéine, matière colorante du campêche, devient hématoxyline au moyen des agents réducteurs.

Dans ces derniers temps, la fabrique de couleurs d'aniline de Stuttgart s'est occupée de la fabrication industrielle d'une matière colorante remarquable par ses chatoiements et ses reflets, rose par transmission et jaune par réflexion. Elle produit sur laine et sur soie une couleur qui ressemble à celle de la cochenille, mais elle s'en distingue par sa pureté parfaite et son effet de dichroïsme. Le prix élevé seul de cette couleur, qui a valu il y a peu de temps encore 1,000 francs le kilogramme, a empêché qu'elle ne se répande dans l'industrie de la teinture. Le procédé de fabrication était naturellement gardé secret. Le nom d'éosine qu'on lui a donné est une définition très-heureuse, parce qu'il est la traduction du nom grec d'aurore. *(Journal de Reimann.)*

OBSERVATIONS PRATIQUES SUR LES PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE SALICYLIQUE.

Par M. le docteur W. Wagner (2),
Médecin praticien à Friedberg (Hesse-Darmstadt).

Le professeur Kolbe a le premier préparé l'acide salicylique en grande quantité et en a le premier recommandé l'emploi pour les usages thérapeutiques. Guidé par ces indications, j'ai, à plusieurs reprises, et non sans succès, administré cet acide *à l'extérieur et à l'intérieur*.

(1) Voir, au sujet de cette note, l'article de M. Hofmann, qui est en tête du numéro. Dr Q.

(2) Les personnes qui voudraient expérimenter l'acide salicylique de Kolbe en trouveront des échantillons au bureau du *Moniteur scientifique*. — Prix du flacon : 3 francs.

La composition de l'acide salicylique se rapproche de très-près de celle du phénol ou acide phénique : aussi ai-je employé le premier de ces deux composés, dans tous les cas où l'on se sert habituellement du second et dans tous ceux où l'odeur désagréable du phénol en fait récuser les services. Le médecin y renonce fréquemment à regret pour cette cause, et si d'autres désinfectants analogues sont compris dans la même proscription, c'est également à ce motif qu'il faut attribuer l'exclusion de ces puissants auxiliaires. Il m'a donc semblé utile de rechercher si l'acide salicylique, dépourvu de ces inconvénients, produirait d'aussi heureux effets. Une autre considération m'engageait encore à entreprendre ces recherches : l'action corrosive locale de l'acide phénique en fait restreindre l'usage interne à de si faibles doses qu'il lui est souvent impossible d'agir efficacement sur l'économie. L'acide salicylique, au contraire, ne produit pas cette irritation. On était donc en droit de fonder sur ce succédané les meilleures espérances.

C'est à ce point de vue que j'ai tenté les essais suivants :

Usage externe (1) : Dans plusieurs cas de blessures par contusion et de brûlures de fraîche date, j'ai répandu une mince couche d'acide salicylique pulvérisé sur des blessures récentes et j'ai appliqué sur cette poudre un bandage ouaté; pour les brûlures, même traitement, mais après avoir ouvert les phlyctènes. Quelquefois le pus traversait le bandage, mais il était inodore; on répandait alors une nouvelle couche d'acide salicylique que l'on maintenait avec de la ouate, comme dans le premier pansement. La blessure était généralement guérie au bout de huit jours. Il est vrai que le bandage, dans ces circonstances, favorisait la guérison; toutefois on ne saurait méconnaître que l'acide salicylique, en vertu de ses propriétés désinfectantes, n'en ait considérablement abrégé la durée, et cette dernière influence a certainement été prépondérante.

Dans plusieurs cas d'ulcères atoniques des pieds, j'ai ordonné l'acide salicylique sous forme d'onguent (1,0-15,0 de graisse). Cette méthode n'ayant pas répondu à mon attente, j'ai dissous l'acide dans l'alcool. (Prendre 1,5 d'acide salicylique, dissoudre dans 3,0 d'alcool, ajouter 15,0 d'axonge; appliquer matin et soir sur la partie malade.) Les blessures atoniques, sous l'influence de ce traitement, donnèrent naissance à des granulations semblables à celles qui surviennent après l'emploi du phénol. L'onguent dont il s'agit produisit également des effets surprenants sur les eczémas humides du visage et de la tête. Je crois donc pouvoir m'appuyer sur mon expérience personnelle, pour recommander l'acide salicylique comme le remède le plus actif contre ces éruptions si rebutantes et souvent si douloureuses.

Appliqué sur un chancre mou, l'acide salicylique ne lui fit subir aucune modification : l'ulcère s'étendit et la base conserva sa consistance primitive. Je fis alors appel au sulfure de cuivre dont l'emploi fut suivi d'une prompte guérison.

Je me suis souvent servi de la solution d'acide salicylique pour les soins de la bouche et les gargarismes. Il m'a semblé qu'il agissait avec une rapidité et une énergie beaucoup plus grandes que tous les autres produits jusqu'à présent employés pour ces divers usages et notamment pour supprimer la fétidité de l'haleine.

Même réussite avec les ulcères des gencives, les angines accompagnées d'abcès, les stomatites sous diverses formes et surtout les diphtéries, sur lesquelles je me réserve de m'étendre plus tard davantage.

Administré intérieurement, l'acide salicylique ne charge pas l'estomac ni le canal intestinal (cette observation m'a particulièrement frappé), mais en général il retarde un peu les selles qui accusent du reste une certaine quantité d'acide non décomposé. Deux heures déjà après l'ingestion, il paraît dans l'urine; on peut l'y reconnaître, à l'odeur de *spiræa ulmaria* qu'elle exhale, et à la coloration d'un violet sombre qui se développe lorsqu'on y verse un sel de fer, même en très-petite quantité. L'acide salicylique passe donc très-rapidement dans le sang.

Quant à ses propriétés plus spécialement physiologiques, il m'a paru que les variations de

(1) Le professeur Thiersch, conseiller privé, va bientôt publier les observations qu'il a depuis longtemps recueillies sur l'emploi de l'acide salicylique dans le traitement des blessures graves; il considère que l'avenir de l'acide salicylique comme antiseptique chirurgical est assuré.

la température du corps méritaient d'être particulièrement étudiées; toutefois je n'ai pu parvenir à aucun résultat de cet ordre: le nombre de mes observations est encore trop restreint pour autoriser une conclusion quelconque.

Mes recherches sur les effets de l'acide salicylique administré intérieurement se rapportaient surtout à deux groupes de maladies, pour le traitement desquelles il me semblait indiqué par ses propriétés désinfectantes :

a. Affections de l'estomac et du canal intestinal, avec fermentation anormale de son contenu.

b. Il me semble, à défaut de meilleures indications, qu'il convient de faire des essais préliminaires: dans toutes les maladies infectieuses, c'est-à-dire celles qu'avec plus ou moins de raison nous supposons produites par des organismes infiniment petits, il y aurait lieu de l'employer comme agent prophylactique, pour détruire la cause des troubles organiques, dès sa première apparition, et comme agent thérapeutique, pour anéantir les principes morbides déjà accumulés dans le corps, ou en arrêter le développement. Relativement au premier groupe de maladies, j'ai déjà employé l'acide salicylique dans les cas suivants :

Dans un cas de *carcynome du pilore*, avec vomissement violent de masses entrées en fermentation. Après avoir inutilement employé la créosote, j'ai donné trois fois par jour 0,5 d'acide salicylique en poudre. Dès le second jour, l'odeur et le goût des matières expectorées étaient loin de présenter un aussi mauvais caractère qu'auparavant. Le microscope (quelle que soit du reste la valeur de ce mode d'investigation) ne permettait plus de distinguer autant de cellules de levûre qu'auparavant.

La mort survint le quatorzième jour, mais pendant toute la durée de cette période finale, les expectorations étaient beaucoup plus rares et beaucoup moins fatigantes, l'odeur putride était notablement moins forte, les matières vomies étaient souvent complétement inodores et le malade se félicitait vivement du soulagement apporté aux derniers jours de sa maladie.

Dans un cas de *catarrhe chronique de l'estomac* avec expectorations putrides, le médicament fut administré aux mêmes doses et avec le même succès qu'auparavant.

Il produisit aussi d'excellents résultats dans deux cas de *diarrhées* violentes. Pour un enfant d'un an 0.05, pour un enfant de trois ans 0.1 d'acide salicylique en poudre, de trois heures en trois heures. J'avais déjà vu le phénol agir efficacement dans cette affection. C'est Klingelhofer, si je suis bien informé, qui l'avait administré le premier.

Quant au second groupe de maladies, je n'ai eu jusqu'à ce jour l'occasion d'employer l'acide salicylique que dans des *cas* de *diphtérie*, mais ils étaient *nombreux; le succès a été surprenant.*

L'épidémie qui régnait alors était très-grave : beaucoup d'enfants mouraient de diphtérie générale et de diphtérie secondaire de la gorge.

J'avais moi-même auparavant traité mes malades surtout par les moyens mécaniques locaux; ce moyen me semblait indiqué par les belles recherches de Letzerich : entr'ouvrir la gorge, puis cautériser ensuite pour prévenir l'infection générale, qui est la cause la plus fréquente de mort dans cette maladie, sauf la diphtérie secondaire du larynx et de rares complications.

Quelques-uns de mes collègues ont employé d'autres méthodes, mais en général nous avons tous perdu un assez grand nombre de malades.

J'ai donc essayé, avec une certaine confiance, l'emploi de l'acide salicylique, pour tuer les champignons parvenus dans le sang et dans les organes, et pour empêcher complétement leur introduction dans les tissus.

J'ai recouru à ce médicament d'autant plus volontiers que le traitement mécanique, pratiqué comme il doit l'être, est aussi pénible pour le malade que pour le médecin.

Il semble que mes espérances se soient complétement réalisées. Voici comment j'ai opéré : à des enfants qui ne pouvaient pas encore se gargariser j'ai fait prendre 0.15-0.3 d'acide dans de l'eau ou dans du vin; à des enfants plus grands j'ai prescrit, outre la potion précédente, le gargarisme indiqué dans l'ordonnance suivante :

Dissoudre 1.5 d'acide salicylique dans 15.0 d'alcool et 150.0 d'eau distillée. Gargariser

d'heure en heure. S'il se déposait quelques petits cristaux, il suffirait de chauffer légèrement pour les faire disparaître.

J'ai traité ainsi quinze cas de diphtérie dont quelques-uns très-graves, et je n'ai pas perdu un seul malade. La durée de la maladie, même dans les cas les plus dangereux, fut notablement plus courte qu'elle ne l'était lorsque j'employais d'autres méthodes. Des diphtéries bénignes cédèrent complétement en trois ou cinq jours; d'autres disparurent en huit jours, bien que l'ensemble des caractères fît présager une très-mauvaise prognose. Dans ce court laps de temps, tous les symptômes locaux ou généraux s'effacèrent. Je citerai, entre autres, deux cas compliqués d'enrouement et de toux croupale; le larynx était par conséquent engagé. La guérison s'opéra sans autre médication.

Les gargarismes n'exercèrent aucune influence sur la durée de la maladie : il est vrai que l'acide salicylique administré intérieurement et surtout sous forme de poudre, ce que j'ai fait, exerce sur l'arrière-bouche une action locale importante.

Je sais que le nombre des cas de diphtérie ainsi traités est relativement faible, cependant il est assez considérable pour conseiller d'autres essais; quant à moi personnellement, je crois que *l'acide salicylique a considérablement enrichi* nos moyens thérapeutiques contre cette maladie, l'effroi des familles.

Pour résumer ces quelques expériences, que je n'ai du reste publiées qu'avec le désir d'inviter les docteurs à en tenter de plus nombreuses :

1° L'acide salicylique remplace complétement le phénol comme désinfectant dans les bandages de blessures récentes ou d'anciens apostèmes.

2° Contre les abcès vénériens l'action désinfectante ne paraît pas suffire; il semble que l'action corrosive soit nécessaire.

3° Dans les eczémas humides de la tête et du visage, l'acide salicylique exerce une action très-favorable, sans doute parce qu'il détruit très-rapidement les agents porteurs de la contagion.

4° Dans tous les cas de décomposition des matières contenues dans l'estomac et dans les intestins, l'acide salicylique réussit mieux que tous les autres désinfectants, parce que l'on ne peut en supporter aucun autre à doses aussi élevées.

5° Il est désirable de tenter l'application de l'acide salicylique contre toutes les affections morbides, auxquelles on peut attribuer pour cause la présence d'organismes infiniment petits dans le corps. Il pourrait même servir de moyen prophylactique à cet égard.

L'acide salicylique ne paraît pas seulement agir avec une grande énergie contre la diphtérie; il semble même qu'il abrége notablement la durée de la maladie (1). Je me réserve de revenir sur ce sujet, lorsque j'aurai complété mes observations.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 22 février. — M. Le Verrier communique le tableau des observations méridiennes des petites planètes, faites à l'Observatoire de Greenwich et à l'Observatoire de Paris, pendant le quatrième trimestre de l'année 1874.

— Nouvelles observations sur la nature de la fermentation alcoolique; par M. L. Pasteur.

« J'ai proposé, il y a une quinzaine d'années environ, une explication physiologique nouvelle de la fermentation, fort différente des théories par lesquelles on avait essayé antérieurement de rendre compte de ce mystérieux phénomène. Toutes mes études subséquentes

(1) Lorsqu'il y a quelques semaines j'exprimais la conviction que l'acide salicylique, administré intérieurement, deviendrait, grâce à ses propriétés antiseptiques, un remède excellent contre les maladies contagieuses du sang, je ne me doutais guère que ces expériences seraient aussi promptement réalisées par les brillantes observations de M. le docteur Wagner sur la diphtérie.

Je ne doute pas que l'usage interne de l'acide salicylique dans les cas de fièvre scarlatine, de rougeole, de petite vérole, ne produise d'aussi heureux effets. H. Kolbe.

n'ont fait que me confirmer dans ma manière de voir. L'expression la plus prochaine des faits que j'ai observés peut s'énoncer en ces quelques mots : la fermentation est la conséquence de la vie sans air, de la vie sans gaz oxygène libre. Plus généralement tout être, tout organe, toute cellule qui a la faculté d'accomplir un travail chimique, sans mettre en œuvre du gaz oxygène libre, provoque aussitôt des phénomènes de fermentation. En d'autres termes, la fermentation ne serait autre chose que la conséquence d'un mode de vie, d'un mode de nutrition ou d'assimilation qui différerait du mode de vie et de nutrition de tous les êtres ordinaires, par cette circonstance que les combustions produites par le gaz oxygène libre, et d'où dérivent les manifestations de la vie, sont remplacées par la chaleur de décomposition de substances où l'oxygène est engagé à l'état de combinaison. Ces substances sont les substances dites *fermentescibles*.

Cette théorie de la fermentation me fut suggérée par les résultats de mes recherches sur la fermentation butyrique, et principalement par la circonstance que le ferment butyrique est un vibrion qui a la faculté de se multiplier indéfiniment à l'abri de l'air. »

M. Pasteur, après avoir rappelé que sa théorie, d'abord très-bien reçue en Allemagne, fut ensuite combattue par deux naturalistes distingués, M. le docteur Oscar Brefeld et M. Moritz Traube, différant d'opinions sur certaines expériences, mais d'accord sur un point essentiel et repoussant tous deux l'idée que la vie de la levûre puisse avoir lieu au moyen du sucre, en l'absence de gaz oxygène libre, ajoute que le moment est venu pour lui de s'expliquer sur ses expériences et sur celles des deux naturalistes allemands, et de montrer, dans une seule et même expérience, que M. Brefeld est dans l'erreur, et que l'expérience particulière sur laquelle M. Traube s'appuie pour contredire son opinion est également tout à fait inexacte.

M. Pasteur décrit son expérience et l'exécute devant l'Académie, puis il ajoute :

« Mais comment se fait-il que ces deux physiologistes, qui ont montré dans leurs recherches longues et pénibles un vrai talent expérimental, et qui, je puis le dire, se sont acharnés à voir juste, se soient trompés à ce point ? La même expérience que je viens de décrire va nous fournir des raisons plausibles. J'avais eu soin de faire remarquer que, pour mettre en levain les liquides fermentescibles privés d'air, il fallait faire usage de levûre jeune : en effet, que, dans notre petit entonnoir qui surmonte le robinet du ballon, on laisse la fermentation s'achever avant de mettre en levain la masse du liquide fermentescible du ballon, et l'on verra que la levûre semée aura une peine extrême à se multiplier dans le liquide privé d'air : voilà la circonstance qui a induit M. Brefeld en erreur ; il doit avoir toujours opéré sur une levûre trop vieille pour ce genre d'étude.

Et M. Traube, pourquoi n'a-t-il observé, à l'abri de l'air, que des commencements de fermentation, et non des fermentations complètes ? C'est que vraisemblablement il n'avait pas a sa disposition de la levûre pure, levûre qui n'est connue que depuis mes recherches de ces dernières années.

J'ajoute aujourd'hui, comme en 1861 : la fermentation est la conséquence de la vie sans gaz oxygène libre. Oui, il existe deux sortes d'êtres : les uns, que j'appelle *aérobies*, qui ont besoin d'air pour vivre ; les autres, que j'appelle *anaérobies*, qui peuvent s'en passer. Ceux-ci sont les ferments. Quoique pouvant vivre sans air quand on leur en refuse absolument, ils peuvent mettre en œuvre, pour les besoins de leur nutrition, des quantités variables d'oxygène libre quand ils en ont à leur disposition, et ils sont ferments plus ou moins puissants dans la proportion inverse des volumes de gaz oxygène libre qu'ils peuvent assimiler. Quand leur vie s'accomplit uniquement à l'aide du gaz oxygène libre, ils tombent dans la classe des êtres *aérobies*, c'est-à-dire qu'ils ne sont plus ferments ; inversement, et je l'ai déjà annoncé en termes formels à l'Académie (séance du 7 octobre 1872), quand les êtres *aérobies*, notamment toutes les moisissures, sont placés dans des conditions de vie où il y a insuffisance de gaz oxygène libre, ils deviennent ferments, et précisément dans la mesure du travail chimique qu'ils accomplissent sans gaz oxygène libre.

La théorie de la fermentation est fondée, j'en ai la pleine confiance. Elle sera établie mathématiquement le jour où la science sera assez avancée pour mettre en rapport la quantité de chaleur que la vie de la levûre, en l'absence de l'air, enlève pendant la décomposition du

sucre, avec la quantité de chaleur fournie par les combustions dues au gaz oxygène libre lorsque la vie de la levûre s'effectue dans des conditions où ce gaz est fourni en plus ou moins grande abondance. »

— Du ruthénium et de ses composés oxygénés; par MM. H. Sainte-Claire-Deville et H. Debray. — Dans ces dernières années, ayant à notre disposition une certaine quantité de ruthénium et de ses composés, nous en avons fait une étude spéciale dont voici les résultats.

Le ruthénium pur fond aussi difficilement que l'iridium, et, dans une atmosphère oxydante, brûle avec des étincelles très-brillantes, une flamme fuligineuse et une odeur d'ozone très-prononcée.

L'acide hyperruthénique (RuO^4), l'analogue de l'acide osmique, et qui a été découvert par M. Claus, est une substance à peine connue et qui présente de très-singulières propriétés.

L'acide hypperruthénique est jaune, très-régulièrement cristallisé et d'une instabilité telle qu'il nous a été impossible d'en déterminer la forme. Il perd vers 40 degrés et possède à 100 degrés une tension de vapeur qui paraît considérable. Nous l'avons préparé par l'action du chlore sur les ruthéniates de potasse, de soude et de baryte, et nous en avons obtenu plus de 200 grammes.

Nous avons introduit 150 grammes environ d'acide hyperruthénique dans un petit appareil distillatoire construit entièrement en verre soufflé et soudé : nous le chauffions lentement dans une petite chaudière en zinc remplie d'une dissolution de chlorure de calcium. Jusqu'à 105 ou 106 degrés, peu de matière avait passé dans le récipient, ce qui indique que le point d'ébullition n'est pas encore atteint; mais à 108 degrés un dégagement de gaz un peu rapide nous mit en défiance : il était trop tard. Au moment où l'un de nous tournait, pour le fermer, le robinet du gaz qui chauffait l'appareil, une explosion épouvantable se produisit. Aucun accident ne s'ensuivit, à cause de l'intensité même du phénomène. Le laboratoire fut immédiatement rempli d'une fumée noire, comme si l'on y avait brûlé une grande quantité d'essence de térébenthine. En même temps une forte odeur d'ozone suffocante se répandit partout.

Le ruthénium est une matière facilement oxydable lorsqu'il a été obtenu par réduction de son oxyde par l'hydrogène, il se transforme en oxyde dans le moufle, et il ne faudrait pas l'y porter à une température trop élevée, sans quoi on en perdrait par volatilisation.

— Sur la formation de diverses espèces minérales cristallisées dans la source thermale de Bourbonne-les-Bains; par M. Daubrée.

— De l'action du borax dans la fermentation et la putréfaction. Note de M. J.-B. Schnetzler. Dans la discussion scientifique qui eut lieu devant l'Académie entre MM. Pasteur et Fremy, sur la théorie de la fermentation, M. Dumas intervint, en établissant qu'il y a deux sortes de ferments : ceux dont le type est la levûre de bière, qui vivent et se multiplient pendant la fermentation; ceux dont le type est la diastase, qui se détruisent, au contraire, pendant leur action.

En réservant le nom de *fermentation* à l'action chimique produite par les ferments du premier type, M. Dumas arrive à cette conclusion, que la fermentation est un phénomène chimique s'accomplissant sous l'influence nécessaire de la levûre. Après avoir étudié l'action d'un grand nombre de substances sur la levûre, il étudie les propriétés du borax. Ce corps coagule la levûre, dissout les membranes qui restent en suspension dans une solution non filtrée de blanc d'œuf, empêche l'interversion du sucre par l'eau de levûre, arrête l'action de la diastase et paralyse la synaptase.

M. Jacquez (1) avait, vingt ans avant M. Dumas, reconnu la propriété antifermentescible du borax et avait même eu le projet d'utiliser cette propriété pour la conservation des pièces anatomiques.

A son tour, M. J.-B. Schnetzler reprend ces expériences et examine successivement : 1° l'action du borax sur le protoplasma des cellules végétales, et il conclut que le borax tue le protoplasma et par conséquent la plante à laquelle il appartient; 2° l'action du borax sur

(1) Voir *Moniteur scientifique*, livraison de décembre 1872, p. 986.

l'organisme animal, et il reconnaît que cette substance y produit le même effet que sur les végétaux, c'est-à-dire que des animaux, tels que infusoires, rotifères, entomostracés, larves de grenouilles, etc., plongés dans une solution de borax, y périssent promptement; 3° l'action du borax sur les matières fermentescibles.

L'auteur a maintenu pendant longtemps dans des vases fermés contenant du borax en solution, des substances telles que raisins, lait, viande de bœuf, de veau, fragments de cervelle de mouton, etc., et il a pu constater qu'il n'y a jamais eu putréfaction, d'où découle l'application de la conservation des préparations anatomiques par des solutions concentrées de borax dans des bocaux bien fermés. Il en résulterait, dit l'auteur, une grande économie sur l'usage de l'alcool employé en pareil cas.

Rappelons de nouveau ce que disait M. Jacquez dans deux paquets cachetés en date des 23 novembre 1857 et 4 janvier 1858, lesquels furent ouverts dans la séance du 28 octobre 1872.

« Le borax et le sous-borate d'ammoniaque empêchent, détruisent la moisissure, et conservent parfaitement les matières animales. »

« Sa solution seule, ou aidée de celle du borate d'ammoniaque, pourra également remplacer l'alcool avec avantage, dans tous les cas où celui-ci est employé pour la conservation des matières animales. »

Ajoutons qu'aujourd'hui un nouveau produit permet d'espérer des résultats encore plus favorables, c'est l'acide salicylique (Voir notre dernier numéro, p. 233).

— Sur l'ébullition de l'acide sulfurique; par M. Ad. Bobierre. — La difficulté de soumettre l'acide sulfurique à une ébullition régulière est mentionnée dans tous les traités de chimie. On a imaginé des appareils de chauffage spéciaux pour éviter les soubresauts dangereux qui caractérisent la vaporisation de ce liquide, et il est généralement admis que, malgré les précautions prises, sa distillation est une opération délicate.

Ce qu'il serait plus exact d'affirmer, c'est que l'ébullition de l'acide sulfurique est une opération des plus simples et qu'elle s'accomplit *plus régulièrement que celle de l'eau* lorsqu'on introduit dans la cornue qui le renferme une suffisante quantité de platine.

Les auditeurs du cours de chimie de l'École des sciences de Nantes voient chaque année l'ébullition tranquille de l'acide sulfurique monohydraté. Elle se poursuit pendant toute la leçon et ne donnerait lieu à un accident que si un courant d'air froid déterminait un abaissement trop brusque de température.

Je crois utile d'indiquer à quelles conditions ce résultat est obtenu.

Je place sur un fourneau à gaz, dont le brûleur est à petits trous (1), une cornue dont la panse a une capacité de 550 centimètres cubes environ. J'y introduis 12 grammes au moins de platine en lames minces, puis 320 centimètres cubes d'acide sulfurique; en chauffant graduellement, j'obtiens une ébullition aussi régulière, aussi tranquille qu'il est possible de la désirer, et, si le vase comporte l'introduction d'un thermomètre, il est facile de reconnaître que la stabilité de la colonne mercurielle est remarquable, ce qui n'arrive pas lorsque la tension croissante de la vapeur est suivie d'un soubresaut. J'ai dit plus haut que l'ébullition a lieu avec plus de régularité que celle de l'eau : c'est un fait qui résulte de la mobilité relativement moins grande des molécules de la masse liquide.

En résumé, l'ébullition régulière de l'acide sulfurique nécessite une relation convenable entre la quantité de platine et celle de liquide à chauffer.

En ce qui concerne le choix d'un fourneau à gaz permettant l'application d'une chaleur progressivement croissante, il est inutile d'insister sur son importance.

— Végétation hivernale des algues à Mosselbay (Spitzberg), d'après les observations faites pendant l'expédition polaire suédoise en 1872-1873. Note de M. Fr. Kjellman; présentée par M. Duchartre.

— Étude comparative des gommes et des mucilages. Note de M. Giraud; présentée par M. Fremy. — Le point le plus curieux de ce mémoire, c'est la révélation qu'il nous fait de la

(1) Les fourneaux à brûleurs Bunsen offriraient des inconvénients.

composition de la gomme adragante. Les propriétés de cette substance, dit l'auteur, peuvent être résumées dans les propositions suivantes :

1° Cette gomme est très-peu soluble dans l'eau froide; elle est loin de donner, comme on l'avait dit, de 30 à 50 pour 100 de gomme soluble; le produit filtré est un mélange de différents corps et n'est pas un principe défini, semblable à l'arabine.

2° Lorsqu'on met la gomme adragante en digestion au bain-marie avec 50 fois son poids d'eau, au bout de vingt-quatre heures environ toute la substance gommeuse est transformée en gomme soluble ayant perdu la propriété de se gonfler après dessiccation ; cette matière nouvelle est différente de l'arabine, quoi qu'on en ait dit : c'est la pectine.

3° Soumise à l'action de l'eau acidulée (acide, 1 pour 100), cette gomme se modifie au bain-marie au bout de deux à trois heures; elle devient entièrement soluble, le nouveau corps qui se produit est principalement de la pectine, précipitable par l'alcool, mais non de l'arabine, comme on l'avait avancé. La quantité de glucose formé pendant cette action correspond à peine au dixième de la matière employée.

J'ai pu constater que, sous ces influences, la gomme adragante se transformait en pectine, soluble dans l'eau, précipitable par l'alcool, et que les alcalis changeaient en pectates et métapectates.

Ces expériences démontrent donc que la gomme adragante contient plus de la moitié de son poids d'un principe pectique insoluble dans l'eau, qui me paraît identique avec celui que M. Fremy a désigné sous le nom de *pectose*, et qui préexiste, comme on le sait, dans le tissu utriculaire des fruits et des racines.

Ces premiers faits étant une fois établis, j'ai pu facilement préparer, au moyen de la gomme adragante, des quantités considérables d'acide pectique.

Dans ce but, je fais digérer au bain-marie jusqu'à dissolution un poids de gomme adragante avec cinquante fois son poids d'eau additionné de 1 pour 100 d'acide chlorhydrique ; je filtre, j'ajoute dans la liqueur un excès d'eau de baryte. Le précipité qui se forme peu à peu est du pectate de baryte.

Lorsqu'il a pris la consistance convenable, je le lave, je le mets en suspension dans l'eau et je le traite par un excès d'acide chlorhydrique ou acétique qui laisse l'acide pectique à l'état de précipité pur. Il résulte de déterminations nombreuses que, par cette méthode, on peut retirer de la gomme adragante environ 60 pour 100 d'acide pectique.

Après avoir ainsi reconnu la nature du composé principal contenu dans la gomme adragante, il m'a été facile d'apprécier les propriétés des principes immédiats qui constituent cette substance, et même d'en déterminer les proportions. Mes analyses m'ont conduit aux résultats suivants :

Composition en centièmes de la gomme adragante.

Eau	20	pour 100.
Composé pectique	60	—
Gomme soluble	8 à 10	—
Cellulose	3	—
Amidon	2 à 3	—
Matières minérales	3	—
Corps azotés	Traces.	

Ce premier travail établit, on le voit, assez nettement la constitution chimique de la gomme adragante et les différences qui séparent cette substance des autres gommes.

— Étude chimique sur le petit-lait de Luchon ; par M. F. Garrigou. — 100 litres de ce petit-lait ont donné à l'incinération 6gr.8589. Sur cette quantité de résidu, le phosphate de chaux et de magnésie compte pour 2gr.189, le carbonate de soude pour 1.040, le chlorure de potassium pour 2.400, le carbonate de potasse pour 1.614, et le phosphate de soude pour 0.355, etc., etc.

— Sur un cas d'épilepsie traité par le sulfate de cuivre et sur la présence d'une quantité considérable de cuivre dans le foie. Note de MM. Bourneville et Yvon. — A la Salpêtrière, on avait soigné un épileptique en lui administrant pendant quatre mois du sulfate de cuivre ammoniacal. La dose, durant cet espace de temps, s'éleva à 43 grammes administrée en pi-

lules. Les résultats acquis étant nuls, le sulfate de cuivre fut supprimé. Trois mois plus tard, cette malade mourut de tuberculose.

A l'autopsie, on dosa dans le foie 295 milligrammes de cuivre métallique, répondant à 1gr.166 de sulfate de cuivre. C'est là une quantité que l'on doit regarder comme d'autant plus considérable que, depuis trois mois, l'administration du médicament était supprimée, et que, durant ce temps, une certaine proportion du cuivre a dû être éliminée. Cette quantité dépasse de plus du double celle qui a été rencontrée dans les cas d'empoisonnement dont on s'est occupé dernièrement (affaire Moreau).

— M. Mouchez, qui faisait partie d'une des expéditions pour l'observation du passage de Vénus sur le Soleil, adresse la dépêche suivante à l'Académie :

« Aden, 16 février 1875, 5 h. soir.

« Trois mois mauvais temps ; passage assez beau ; contacts intérieurs excellents, contacts extérieurs nuageux ; nombreuses photographies. »

— Sur les phénomènes de diffraction produits par les réseaux circulaires ; par M. J.-L. Soret.

— Influence de la pression sur la combustion ; par M. L. Cailletet. — L'auteur s'est proposé d'étudier les modifications que la pression fait subir aux rayons lumineux, calorifiques et chimiques, créés par un corps en combustion. Il a fait construire des appareils ingénieux qui permettent de faire brûler les combustibles au milieu d'air très-comprimé ; on pourrait aller jusqu'à 300 atmosphères. Il résulte de ses expériences ce double résultat : l'éclat d'une lumière augmente sous pression, mais l'activité de la combustion paraît diminuer ; la température augmente, mais l'oxydation diminue. Ainsi, une flamme d'alcool qui brûle ordinaiment avec une lumière si pâle devient, sous pression, à 20 atmosphères, aussi éclairante qu'une bougie ; le phosphore éclaire plus, de même le sulfure de carbone. La flamme d'une bougie donne plus de lumière, mais bientôt la mèche devient fuligineuse ; la combustion est imparfaite. Il semble que l'on perde d'un côté ce que l'on gagne de l'autre.

— Dosage de l'acide borique ; par M. A. Ditte. — C'est à l'état de borate de chaux que l'auteur dose l'acide borique. La description du procédé, difficile à abréger, ne peut trouver place ici. L'auteur promet d'ailleurs une prochaine note pour la compléter.

— Sur les microzymas et les bactéries, à propos d'une remarque de M. Balard à la suite d'une note de M. Servel. — M. Béchamp, après avoir rappelé que, même avant M. Pasteur, il avait attribué aux germes de l'air la part d'influence qui leur revient dans la production des bactéries et autres, a essayé de démontrer que les ferments peuvent naître d'une autre source. Cette source, il la voit dans ce qu'il a appelé les microzymas, ou granulations moléculaires des auteurs. Pour lui, certains de ces microzymas sont organisés, vivants, et doués de toute l'activité des ferments figurés. Ils peuvent évoluer en bactéries, en passant par certains états intermédiaires, que quelques auteurs considèrent à tort comme des espèces. L'auteur rappelle les expériences qui ont prouvé que l'air n'était pour rien dans l'apparition des bactéries au sein des tissus vivants ou morts, soit qu'on se mît à l'abri de ses germes, soit qu'on les empêchât d'évoluer. Or, l'expérience de M. Servel (voir janvier 1875, page 12), que M. Béchamp appelle ingénieuse, et que M. Pasteur considère comme grossière et ne méritant pas d'être répétée, avait précisément pour but de mettre les objets de son expérimentation non-seulement à l'abri de ces germes, mais dans un milieu capable de les tuer.

M. Béchamp termine sa note en rappelant que le poumon, qui est le plus directement en contact avec l'air, est le viscère qui se putréfie le dernier. « Tous les légistes savent cela, » dit-il.

— Sur les espèces méditerranéennes du genre *Eusyllis* ; par M. Marion.

— Révision des nématoïdes du golfe de Marseille ; par le même.

— Études comparatives sur l'homme et sur les animaux, au point de vue des signes ophthalmoscopiques de la mort ; par M. J. Gayat. — On avait signalé comme constituant un signe certain de la mort récente : 1° la tache scléroticale ; 2° le dépoli et les plissements de la cornée ; 3° les dimensions de la pupille ; 4° les phénomènes vasculaires de la rétine.

L'auteur a discuté l'importance de plusieurs de ces signes, qui sont reconnus insuffisants

ou inconstants, et qui peuvent même se montrer pendant la vie dans certains états de maladie, et il conclut ainsi :

« En somme, les phénomènes oculaires invoqués jusqu'ici comme signes de la mort récente me paraissent tous être soumis à l'action des causes extérieures, telles que la température de la salle de dépôt, la saison de l'année et le genre de mort. Aucun ne paraît assez constant, soit sous le rapport de la fréquence, soit relativement à l'époque de son apparition à partir du décès, pour pouvoir être regardé, d'une façon utile, comme un signe absolument certain de la cessation récente de la vie.

— De l'influence de l'ablation sur la débâcle des glaces des mers polaires. Note de M. Ch. Grad. — « La fusion des glaces pendant l'été, dit l'auteur en se résumant, détermine chaque année dans les mers polaires une immense débâcle. Des passes navigables et des surfaces d'eau libre se forment à l'intérieur des glaces flottantes, sous l'influence de l'ablation, dans une mesure variable d'une année à l'autre, variable aussi d'une partie à l'autre de la zone polaire, suivant que l'action directe de l'insolation est mieux secondée par les courants océaniques et des tempêtes, mais en augmentant d'étendue au voisinage des pôles. L'existence d'une mer libre autour du pôle, vers la fin de l'été, est encore indiquée par la propagation des marées qui se dirigent du nord au sud du canal de Robeson au Smyth-Sound, sur la côte occidentale du Groënland. La présence, sur cette même côte, de bois flottés appartenant à plusieurs espèces de noisetiers originaires du Japon ou des bords du fleuve Amour, dans l'est de la Sibérie, démontre aussi l'existence de courants réguliers, allant des côtes du Japon au canal de Smyth, sur la côte occidentale du Groënland, à travers une mer polaire ouverte. Les migrations régulières de nombreuses espèces d'oiseaux vers le pôle parlent également en faveur d'eaux libres, de même que le développement plus considérable de la végétation, sur les deux rives du canal de Robeson, prouve un climat moins rigoureux vers le nord. Bref, si les obstacles rencontrés par certaines expéditions envoyées à la découverte du pôle ont fait croire à l'impossibilité de son accès, par suite d'une barrière de glaces impénétrable, la connaissance plus approfondie des lois de la physique du globe et un examen plus attentif des faits nous permettent de regarder au delà de cette limite, et d'affirmer l'existence d'une mer polaire libre, quoique d'un accès plus ou moins difficile suivant les années. »

Séance du 1er mars. — Généralisation de la théorie des normales des courbes géométriques, où l'on substitue à chaque normale un faisceau de droites; par M. Chasles.

— Sur quelques problèmes de mécanique moléculaire; par M. Berthelot.

— De la théorie carpellaire d'après des Tiliacées; par M. A. Trécul.

— Expériences sur l'imitation artificielle du platine natif magnétipolaire; par M. Daubrée.

C'est Berzelius le premier qui s'aperçut que certains échantillons de platine attiraient le fer comme des aimants. Certaines pépites de l'Oural ramassées au milieu de sables ferrugineux se comportent comme des aimants. A l'analyse, on trouve dans ce platine environ 7 à 19 pour 100 de fer. Et l'on attribue à ce métal les propriétés des pépites. Gustave Rose se demanda si cette faible proportion de fer était suffisante pour communiquer au platine les propriétés de l'aimant ; il soupçonna l'iridium, métal mêlé au platine, de lui valoir sa vertu magnétique.

M. Daubrée vient de tirer la chose au clair. Il s'est servi de l'appareil employé au Conservatoire pour fondre le platine de la Commission du mètre. On a mélangé au platine de petites quantités de fer, de façon à se rapprocher de la quantité de fer trouvée dans les pépites naturelles.

Or, les petites baguettes platinifères ainsi coulées ont après le martelage offert toutes les propriétés de l'aimant. Même coulées, simplement, après refroidissement, elles produisaient la polarité magnétique.

Le platine magnétique artificiellement produit a été analysé à l'École des mines, il renferme 16 pour 100 de fer.

Quand on augmente la quantité de fer, le platine cesse d'être magnétique. Faraday avait mélangé autrefois 1 de platine à 77 de fer. On n'obtint rien ; à 75 pour 100 de fer, rien encore. Il ne faut pas dépasser 15 à 20 pour 100 environ.

Après les expériences de M. Daubrée, on ne peut nier que les propriétés magnétiques du platine ne soient dues aux parcelles de fer.

— M. Du Moncel lit un mémoire sur les recherches qu'il avait entreprises en 1862 sur les électro-aimants tubulaires et qui confirment pleinement les faits établis par M. Jamin, et communiqués dans la séance du 15 février dernier, sur la pénétration limitée de l'action magnétisante.

— M. Le Verrier expose à l'Académie la nouvelle organisation du service météorologique des ports, telle qu'elle fonctionne à partir de ce jour, 1er mars.

Le service est désormais fait deux fois par jour, le matin et le soir. On estime que l'avis du soir sera particulièrement utile aux bateaux pêcheurs.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. Seguin aîné, correspondant de la section de mécanique, décédé à Annonay, le 24 février 1875, dans sa quatre-vingt-neuvième année.

M. Seguin avait repris la succession du journal le *Cosmos* avec M. Tremblay, son gérant, lequel journal avait été fondé par M. de Montfort avec l'abbé Moigno.

A la suite de discussions d'intérêt, un procès suivit, et l'abbé obtint un dédommagement de 6,000 francs pour son temps perdu et le reste. Le départ de l'abbé Moigno du *Cosmos* donna naissance aux chers *Mondes*, qui vivent encore, car la clientèle tout entière du *Cosmos* finit par suivre l'abbé pour la rédaction duquel on s'abonnait seulement.

Le *Cosmos*, après avoir passé en deux mains différentes, finit par mourir sans abonnés. Quant aux chers *Mondes*, ils suivront sans doute leur maître dans la tombe, mais les abonnés leur resteront fidèles tant que leur abbé aura un souffle de conférence dans la poitrine.

En résumé, le Seguin qui vient de mourir, cinq ou six fois millionnaire, se montra, dit-on, fort dur envers le pauvre abbé qui s'en vengea bien en *coulant* son journal.

— Le Secrétaire perpétuel annonce également la perte qu'elle a faite de l'un de ses savants correspondants pour la section d'astronomie, M. Friedriich-Wilhem-August Argelauder, directeur de l'Observatoire de Bonn, décédé à Bonn le 17 février 1865. Ses beaux et intéressants travaux sur l'astronomie stellaire, depuis longtemps devenus classiques, sont admirés et incessamment consultés dans tous les observatoires de l'Europe.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un correspondant, pour la section de géographie et navigation, en remplacement de feu l'amiral de Wrangell.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 57,

S. M. don Pedro, empereur du Brésil, obtient....	43	suffrages.
M. le général Sabine...........................	7	—
M. Cialdi.......................................	2	—

Il y a cinq billets blancs.

S. M. don Pedro, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé correspondant de l'Académie.

Sa Majesté, informée du résultat de ce scrutin, a fait parvenir à l'Académie la dépêche suivante :

Rio, le 3 mars 1875, 9 h. 55 m. du soir.
Paris, expédiée même date, 11 h. 10 m. du soir.

« *M. Dumas, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, Paris.*

« Un télégramme, reçu à l'instant du Ministre du Brésil, me fait vous prier de transmettre, dès à présent, tous mes remercîments à l'Académie des sciences, pour m'avoir élu son membre correspondant. Je ne puis voir dans ce choix de l'Académie qu'un témoignage d'estime pour mon pays, et je lui en suis encore plus reconnaissant.

« D. Pedro segundo. »

Petropolis, 3 mars 1875.

— Solutions géométriques de quelques problèmes; par M. Mannheim.

— Sur les modes d'équilibre limite les plus simples que peut présenter un massif sans cohésion fortement comprimé; par M. J. Boussinesq.

— Construction géométrique des moments fléchissants sur les appuis d'une poutre à plusieurs travées solidaires; par M. G. Fouret.

— Recherches expérimentales sur le principe toxique du sang putréfié; par M. V. Feltz. Voici les conclusions que donne l'auteur de son travail :

« Ces expériences démontrent que la septicémie peut être développée chez le chien par des injections intra-veineuses de sang putréfié.

Les courants d'air longtemps continués à travers le sang et l'air comprimé ne paraissent avoir d'action ni sur les qualités toxiques du sang putréfié, ni sur les infiniment petits qui y séjournent.

Le sang longtemps oxygéné par contact ou par passage de ce gaz à l'état de pureté semble devenir moins toxique et se différencier du sang initial par une diminution des mouvements des vibrioniens (vibrions et spirilles).

Le sang privé de gaz et laissé dans le vide un certain temps paraît perdre également de son pouvoir toxique. Les cocobactéries, les bactéries, les membranes zoogléiques s'immobilisent, les vibrions, les spirilles perdent de leur agilité, mais il n'y a pas mort réelle des infiniment petits. Le principe toxique ne me paraît pas être un gaz. »

— De l'emploi de l'électricité dans l'iléus, dans l'hydrocèle et dans la paralysie de la vessie; par M. Macario. — Dans tous les cas cités par l'auteur, l'électricité a triomphé.

— M. Carrieu donne lecture d'un mémoire relatif à un nouvel engrais, dont les éléments seraient fournis par des cendres de méduses, recueillies sur les côtes et par des matières fécales.

— MM. H. Woussen et B. Corenwinder soumettent au jugement de l'Académie, un mémoire concernant les engrais chimiques de la betterave. — Les auteurs concluent d'expériences pratiques que l'emploi du superphosphate de chaux est toujours avantageux, non-seulement au point de vue du rendement en betteraves, mais surtout en raison de leur qualité. La substitution de 400 kilogrammes de superphosphate à 200 kilogrammes de nitrate de soude a donné, sans augmentation de dépense, un accroissement de rendement, et surtout des betteraves plus riches en sucre, et possédant un coefficient salin notablement plus élevé.

Le sulfate d'ammoniaque paraît également plus favorable que le nitrate de soude à la production du sucre dans les betteraves.

Les auteurs pensent que les fabricants de sucre ont tout intérêt à exiger des cultivateurs que la plus grande partie du nitrate de soude employé comme engrais soit remplacée par du superphosphate de chaux. L'usage immodéré du nitrate de soude leur paraît constituer aujourd'hui un véritable danger pour ce genre de culture.

— Éléments et éphémérides de la planète 141; par M. H. Renan.

— Sur une matière colorante pourpre dérivée du cyanogène; par G. Bong. — Une solution acide d'un sel de cuivre traitée par du cyanure de potassium, se colore en rose; cette coloration est fugace, elle a été observée par Rammelsberg, Rodgers, Gmelin et Meillet. Si, dans la solution de cuivre, il y a un sel de fer, la liqueur prend une belle nuance rouge : la matière colorante obtenue en présence d'un sel de fer est inaltérable après purification. Elle renferme du fer dissimulé comme dans les prussiates; elle diffère donc de celle qui a été étudiée par Meillet et considérée par ce chimiste comme de la murexide, et elle jouit de quelques-unes des propriétés de la matière observée par Vauquelin en faisant agir l'acide prussique sur l'oxyde de fer.

Pour préparer cette matière colorante à l'état de pureté, j'ajoute à une solution acide d'un sel de cuivre du cyanure de potassium jusqu'à disparition complète de la coloration rose décrite par les auteurs. Cette liqueur incolore, abandonnée à elle-même, fournit des matières azulmiques; mais si on la traite de suite par un sel de fer acide on obtient un abondant précipité de bleu de Prusse et la liqueur se colore de nouveau; en continuant à ajouter du sel de fer, on parvient à entraîner la majeure partie de la matière colorante rouge. Le carbonate d'ammoniaque enlève au précipité du cyanure de cuivre et le principe colorant. Ce dernier est entraîné avec le cyanure, lorsqu'on ajoute un acide; ce nouveau précipité traité par l'acide sulfhydrique cède à l'eau la matière colorante; enfin on se débarrasse de l'acide sulfhydrique en excès par une digestion avec du carbonate de plomb. On obtient ainsi une solution fortement colorée en pourpre et exempte de sels étrangers.

Les sels de zinc, de cuivre, de mercure, d'argent précipitent complétement la matière colorante de sa solution aqueuse; les sels de fer et de plomb ne la précipitent pas.

Elle jouit de la propriété de se combiner aux prussiates.

La solution colorée a une réaction acide; cette matière colorante chasse l'acide carbonique des carbonates.

Le précipité rouge obtenu par l'acétate de cuivre, lavé et séché à 100 degrés, m'a donné à l'analyse la composition centésimale suivante :

Carbone................	24.31
Azote..................	28.04
Hydrogène..............	1.88
Fer....................	13.66
Cuivre.................	17.67
Oxygène................	14.44

Ces nombres conduisent à la formule $Cy^4H^4O^4FeCu$, que je ne donne ici que pour traduire les résultats de l'analyse.

La dissolution colorée après saturation par l'ammoniaque, soumise à l'évaporation dans le vide, donne une masse rouge formée de cristaux non déterminables.

Les alcalis donnent de la stabilité à cette matière colorante; elle résiste même aux alcalis bouillants et concentrés. L'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique sont sans action sur elle. L'acide sulfurique à 66 degrés fait passer sa teinte au jaune; mais l'eau rétablit la coloration rouge primitive. L'acide azotique, le chlore, l'oxyde de mercure la détruisent rapidement.

Cette matière colorante, qui est d'un beau pourpre, ne teint pas directement les matières textiles, mais elle s'applique facilement en solutions légèrement acides, sur des fibres mordancées avec des oxydes métalliques.

— Dosage de l'acide borique; sa séparation d'avec la silice et le fluor; par M. A. Ditte (2e partie). — C'est toujours à l'état de borate de chaux que l'auteur dose l'acide borique.

— Sur le déplacement réciproque des acides gras volatils; par M. H. Lescœur. — Liebig a fait voir que les acides gras volatils, dans leurs déplacements réciproques, n'obéissent qu'en partie aux lois de Berthollet, et ces observations ont été rappelées dans ces derniers temps par M. Berthelot, qui a montré que les lois de la thermochimie suffisaient à expliquer cette apparence d'irrégularité. L'acide propionique serait déplacé par l'acide butyrique, celui-ci par l'acide valérique; puis viendraient l'acide acétique et en dernier lieu l'acide formique qui chasserait de leurs combinaisons tous les autres. Les formiates, en effet, dégagent en se formant plus de chaleur que les autres sels de la série grasse et en particulier les acétates; c'est ce qui déterminerait le sens de la réaction.

Néanmoins M. Duclaux a remarqué qu'il y a toujours quelque trace de partage de la base entre les acides employés. J'ai observé de mon côté que les formiates sont décomposés en proportion notable par l'acide acétique, et que ce déplacement partiel est le fait d'un véritable équilibre qui s'établit entre le formiate et l'acide acétique d'une part, l'acétate produit et l'acide formique mis en liberté de l'autre, équilibre qui rappelle celui des réactions éthérées dont MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont donné les lois.

Si l'on introduit dans un appareil distillatoire du formiate neutre de soude bien sec et de l'acide acétique monohydraté, il passe à la distillation un mélange d'acide acétique et d'acide formique, et le résidu est du formiate de soude mêlé d'acétate. Dans une expérience où l'on distillait du formiate de soude avec dix fois son poids d'acide acétique, le liquide recueilli renfermait près des trois quarts de l'acide formique total.

L'élévation de température nécessaire à la distillation ne paraît pas être la cause de la décomposition. Ainsi une dissolution faite à froid de formiate de potasse dans un excès d'acide, abandonnée à l'évaporation spontanée, a donné de l'acétate de soude contenant fort peu de formiate.

Les formiates de potasse, de soude, de baryte, de plomb et en général les formiates solubles dans l'acide acétique sont décomposés de la même manière. Le formiate de zinc, qui se dissout à peine dans l'acide acétique, ne donne que des traces d'acide formique.

La proportion de formiate décomposé varie avec la quantité d'acide acétique employé; c'est ce qui résulte d'une série d'évaporations, dans lesquelles, le poids de formiate de soude demeurant constant, on a fait varier la quantité du dissolvant (acide acétique cristallisable). Le résidu contenait d'autant moins de formiate que la proportion du dissolvant était plus considérable. La décomposition n'est pourtant point proportionnelle à la quantité d'acide acétique employé. Par exemple, dans l'évaporation d'un mélange de 10 parties de formiate de soude et de 16 parties d'acide acétique, il y aurait à peu près le quart de l'acide formique chassé; pour 10 parties de formiate et 50 parties d'acide acétique, la proportion du sel décomposé serait d'un peu plus de la moitié; elle serait de près des trois quarts pour 10 parties de formiate de soude dissous dans 10 parties d'acide cristallisable.

Ces résultats suffiraient à établir que la décomposition qui nous occupe n'est point un accident dû au mélange de l'acide employé avec de l'eau. D'ailleurs, des expériences directes m'ont démontré que la présence de l'eau à côté de l'acide acétique n'augmente pas la décomposition des formiates; elle la diminuerait plutôt d'une petite quantité.

En résumé, je crois avoir établi les points suivants :

1° L'acide acétique peut déplacer l'acide formique de ses combinaisons en quantité quelquefois considérable.

2° Le déplacement a lieu à froid.

3° La proportion d'acide formique mis en liberté varie avec l'excès d'acide acétique ajouté.

4° La présence de l'eau n'influe pas notablement sur le phénomène.

— Étude des quantités de chaleur dégagées dans la formation des sels de potasse de quelques acides de la série grasse; par M. W. Longuinine.

— Psychromètre évitant tout calcul, dit *hygrodeik*, de M. Lowe; présenté par M. Tresca.

— Sur une nouvelle burette pour les essais calorimétriques; par M. A. Pinchon. Note présentée par M. Thenard.

— Plusieurs lettres au sujet du bolide du 10 février, que beaucoup de personnes ont vu, malgré la dénégation de M. Chapelas. D'après ce dernier, qui n'a pas vu ce bolide, mais autre chose, ce qu'on aurait pris pour un bolide était un trait lumineux produit par le bord d'un nuage, qui était brillamment éclairé par les rayons du soleil descendant au-dessous de l'horizon.

C'est à six heures du soir que M. Chapelas a vu le phénomène.

Voici maintenant ce qu'écrit, de Cognac, M. Lecoq de Boisbaudran, et qui infirme complétement la dénégation de M. Chapelas :

« Le 11 février au matin, je fus prévenu par mes ouvriers qu'ils avaient vu la veille, à cinq heures quarante-cinq minutes du soir environ, une boule de feu très-brillante, grosse comme la tête d'un homme, descendant rapidement et perpendiculairement sur l'horizon, et laissant un sillon de feu si lumineux et si persistant, qu'il éclaira la campagne pendant vingt à vingt-cinq minutes.

La traînée lumineuse se refoula ensuite lentement sur elle-même et se condensa en un nuage qui fut encore visible pendant au moins une demi-heure.

Les directions indiquées sont comprises entre l'ouest-nord-ouest et le nord-ouest.

Séance du 8 mars. — M. le Président, après la lecture du procès-verbal, prend la parole en ces termes :

« Un grand malheur frappe l'Académie; la perte douloureuse qu'elle vient de faire nous est annoncée par la lettre que je vais lui lire :

« Monsieur le Président,

« Nous avons la douleur de vous faire part de la mort de notre bien-aimé père, M. Mathieu,
« le doyen de votre Académie; veuillez annoncer à vos confrères cette perte cruelle et leur
« dire que jusqu'à son dernier jour notre vénéré père a songé à tous ses confrères et s'est
« intéressé à leurs travaux.

« Agréez, Monsieur le Président, l'hommage de notre profond respect.

« Charles Mathieu, Paul Laugier. »

« Plusieurs discours ont été prononcés, ce matin, sur la tombe de M. Mathieu; les regrets de l'Académie ne pouvaient pas trouver d'interprètes plus autorisés ni de voix plus sympathiques que celles que vous avez entendues pour rappeler les mérites de notre illustre confrère.

« Pour rendre hommage à une si belle vie, et en signe de deuil, j'ai l'honneur de proposer à l'Académie de lever immédiatement la séance. »

— Un correspondant étranger, M. D.-O.-J. Broch, membre de la Commission internationale du mètre, actuellement réunie à Paris, demande la permission d'exprimer, au nom de ses collègues, les sentiments d'estime et de vénération dont ils étaient animés pour M. Mathieu, président de cette Commission, ainsi que les sentiments d'affliction qu'ils éprouvent de sa mort.

— Avant de lever la séance, M. le Secrétaire perpétuel demande à communiquer des documents sur le passage de Vénus, dont il peut être important de prendre date, dans l'intérêt des délégués de l'Académie. Ces documents consistent en des lettres adressées : par M. Fleuriais, M. Mouchez et MM. Bouquet de la Grye et André.

Après ces communications qui seront insérées au *Compte-rendu* du 15 mars, celui du 8 mars ne devant pas paraître, la séance est levée.

VARIÉTÉS.

Sur le verre durci ou trempé, et sur sa résistance au choc et à la chaleur.

Par M. Alfred de la Bastie.

M. de Lubac a donné connaissance à la Société d'encouragement, dans sa séance du 8 janvier dernier, d'un procédé inventé par M. de la Bastie, au château de Richemont, par Pont-d'Ain (Ain), par lequel des objets façonnés en verre acquièrent une ténacité et une dureté beaucoup plus grandes que celles du verre ordinaire.

Les résultats obtenus ont largement payé la persévérance de l'inventeur. M. de Lubac se livre devant l'assemblée à une série d'expériences intéressantes. Une épaisse capsule de verre est mise sur un réchaud et sert à faire bouillir de l'eau. Des plaques de verre de même grosseur, non trempées, sont soumises au choc provenant de la chute d'un poids de 100 grammes; les premières se brisent pour une hauteur de chute de 1 mètre, les secondes résistent sans altération à une chute de 3 mètres et demi de hauteur. Des plaques sont lancées avec violence au milieu de la salle et résistent à cette épreuve, tandis que celles en verre ordinaire se brisent avec éclat; il en est de même d'un grand nombre de bobèches, verres de montre et verres d'optique minces, qui sont jetés au loin, sans qu'aucun d'eux en éprouve le moindre accident.

M. de Lubac termine cette démonstration en brisant, avec une certaine peine, à coups de marteau, une des feuilles de verre trempé qui avaient résisté aux chocs précédents. Cette brisure n'a pas lieu comme pour le verre ordinaire : la feuille, qui n'avait été frappée qu'en un seul point, se résout en une infinité de petits fragments, dont chacun a perdu la plus grande partie de sa transparence et présente, dans la cassure, une texture cristalline, grenue, peu cohérente. Il y a dans ce phénomène quelque chose qui rappelle ce qui se passe dans les larmes bataviques, qui résistent au choc de coups de marteau frappés sur leur partie extérieure, et qui se résolvent en poussière d'une texture cristalline particulière, dès qu'elles sont entamées par la rupture de leur queue.

Voici, du reste, la note que l'auteur lui-même, M. de la Bastie, a insérée dans le *Bulletin de la Société d'encouragement* (numéro de mars 1875, p. 132).

Parmi les produits industriels de grande consommation, l'un des plus importants est sans contredit le verre. Sans parler du nombre considérable de nos besoins les plus usuels auxquels il satisfait, le verre est devenu un des auxiliaires les plus puissants, et, pour ainsi dire,

l'œil de la science, en mettant à la portée de l'homme les deux extrêmes de la création qui échappaient à son observation, les infiniment grands et les infiniment petits.

Mais un défaut capital lui restait, son extrême fragilité. De là, obligation de renouveler, souvent des objets de première nécessité que la main la plus prudente ne parvient pas toujours à sauver des accidents auxquels ils sont exposés; de là, impossibilité d'employer le verre à des usages pour lesquels sa propreté et sa limpidité l'auraient fait préférer à toute autre matière; de là, aussi, ces accidents qui ont failli devenir irréparables, arrivés à des œuvres d'art historiques, comme les vases de Strasbourg et de Portland.

Je ne chercherai pas à déterminer la nature de l'opération par laquelle le verre se durcit à la trempe. Cette solidité est-elle le résultat exclusif du retrait qu'éprouvent ses molécules en passant subitement d'une température très-élevée à une température plus basse? S'il en était ainsi, tout abaissement brusque de température produirait le même effet, tandis que, en dehors des manipulations auxquelles je soumets le verre, un changement subit dans son état thermométrique a pour résultat de le briser. Faut-il attribuer, du moins en partie, la solidité du verre trempé à un phénomène de métamorphisme, déterminé par son immersion dans certains liquides? Je serais plutôt porté à l'admettre, car on remarquera que le verre trempé, quand il se brise, possède une structure moléculaire toute différente de celle du verre ordinaire, soufflé ou coulé.

Je ne veux pas toucher à ces questions qui ne sont pas de ma compétence. Je me renferme dans mon rôle purement industriel, rôle tout pratique, me contentant d'indiquer les résultats obtenus, les moyens pratiqués pour les atteindre et les difficultés que j'ai dû surmonter pour y parvenir.

Tous les liquides ne sont pas propres à tremper le verre. Il a fallu, par des expériences sur chacun d'eux, déterminer ceux qui assurent le succès de l'opération. Parmi ces derniers encore, un choix était à faire. Les uns, en effet, doublent, les autres quadruplent, d'autres décuplent la solidité du verre. Il en est enfin qui portent cette solidité à son *maximum*, degré que je ne veux pas préciser, mais qu'un spécialiste compétent, M. Siemens, de Dresde, évalue à plus de 50 fois celle du verre ordinaire (1).

J'ai déterminé pour chaque liquide le coefficient de solidité qu'il donne au verre. Trois éléments concourent à la détermination de ce coefficient: d'abord, la composition du bain qui n'est jamais formé par une seule matière; ensuite, les proportions dans lesquelles chaque matière doit entrer dans la composition; enfin, le degré thermométrique.

Ce dernier élément n'est pas celui qui a demandé le moins d'études pour être fixé. A tel degré, le verre se brise quand on le trempe; à tel autre, il acquiert de la solidité; à tel autre, il atteint son maximum de solidité.

Il y a plus encore. La composition et la chaleur du bain varient suivant la constitution chimique du verre, suivant les oxydes qui entrent dans sa fabrication, et la différence de chaleur peut atteindre, entre deux verres, 200 degrés.

Que l'on calcule toutes les combinaisons qui ont dû être faites pour déterminer, par des moyens purement empiriques, les conditions les plus favorables au succès de la trempe, en tenant compte de ces divers éléments: composition du bain, proportions des diverses matières qui le composent, état thermométrique, constitution chimique des divers verres fabriqués par l'industrie, et l'on ne sera pas étonné que cette étude ait demandé plusieurs années d'un travail qui n'a pas toujours été sans danger.

Une des nombreuses difficultés qu'a présentées la température du bain a été l'inflammation qui s'y produisait par suite même de cette haute température et qui arrêtait tout travail. Il a fallu inventer des appareils capables d'empêcher l'inflammation sans abaisser le degré thermométrique.

Restait un dernier obstacle. Pour retirer de la trempe tout le résultat désirable, le verre doit être porté à une très-haute température et devenir malléable. Mais alors, s'il est abandonné à lui-même, il se déforme. Trempé en cet état, cette opération l'immobilise sous des formes qui le rendent impropre aux usages auxquels il est appliqué. La découverte de la

(1) Voir le journal imprimé à Dresde et intitulé *Glasshütte*, numéro du 12 décembre 1874.

trempe du verre n'avait plus qu'un simple attrait de curiosité, ne réalisait pas de progrès industriel, et n'avait aucune utilité pratique. Je l'ai complétée par l'invention d'un outillage spécial destiné à conserver aux produits de la verrerie les nombreuses formes sous lesquelles ils sont utilisés, tout en leur permettant de devenir malléables.

Quant à la valeur de cette découverte au point de vue industriel et économique, des considérations d'un autre ordre sont nécessaires pour l'apprécier. Le point de vue auquel doit se placer le fabricant est le même que celui du consommateur. Si les frais de trempe devaient augmenter le prix du verre dans des proportions considérables, il y aurait peu d'espoir de voir se généraliser l'usage du verre trempé. Heureusement il n'en est pas ainsi, et quand, à l'expiration des brevets, les prix pourront être établis dans leurs conditions normales et définitives, le verre n'augmentera pas beaucoup de valeur, tout en fournissant une durée incomparablement plus longue. Sans établir ici des calculs qui n'ont pas encore été faits avec une exactitude suffisante, je consignerai un détail qui permettra de juger de la modicité du prix de revient de la trempe. Un four dont la construction n'est pas très-coûteuse, desservi sans interruption par deux ouvriers et un manœuvre, et usant pour moins de 15 francs de combustible et autres matières, peut tremper, en vingt-quatre heures, 8 à 10,000 verres de montre.

Là même où la solidité du verre était jusqu'à ce jour une condition indispensable, et où on ne pouvait l'obtenir que grâce à des épaisseurs considérables, il y aura abaissement sensible des prix, à cause des moindres épaisseurs employées et qui donneront cependant plus de force ; ainsi des vitres pour couvertures exposées à la grêle, des devantures de magasins, des glaces, etc.

J'ajouterai, pour terminer, un mot sur les nouvelles applications qu'on peut faire du verre, grâce à la solidité que lui donne la trempe. Le verre trempé, résistant à l'action du feu, pourra être employé pour une foule d'usages industriels et domestiques qui réclamaient jusqu'ici l'emploi de la porcelaine, de la faïence, ou de certains métaux qui ne sont pas toujours sans danger : batteries de cuisine, services de table, tasses, etc. ; la parfaite propreté du verre le fera certainement rechercher pour ces divers usages.

On le préférera également au plomb, à cause des dangers qu'offre ce métal, pour les conduites d'eau potable, maintenant qu'il pourra supporter des pressions élevées.

Je viens de présenter des faits, des résultats acquis ; c'est à la science, c'est à ses représentants les plus autorisés, à en donner l'explication, à en préciser les causes, à en élucider la théorie.

Voici une lettre que M. de la Bastie vient d'écrire à M. Tissandier, en réponse à certaines questions qu'il lui avait adressées :

« Château de Richemont, par Pont-d'Ain, 2 mars 1875.

Monsieur,

J'ai l'honneur de répondre aux questions que vous m'adressez, et dans l'ordre où vous les posez.

1° La trempe du verre, que j'exécute, est réellement très-pratique, et n'offre aucune espèce de difficulté. La preuve en est, ainsi que tous les visiteurs ont pu s'en convaincre, que j'opère ici, dans mon petit atelier, avec des ouvriers de la campagne, qui, bien que n'ayant aucune idée des manipulations industrielles, font leur apprentissage en trois ou quatre jours ;

2° Le verre trempé sera naturellement plus cher que le verre ordinaire, car on ne fabrique pas du verre trempé, mais on trempe le verre fabriqué. Il y a donc une seconde opération qui, tout en étant très-peu coûteuse, doit entrer en ligne de compte dans le prix commercial du nouveau verre. Naturellement aussi, pendant toute la durée des brevets, le verre trempé sera plus cher qu'à l'époque où la trempe rentrera dans le domaine public. En tous cas, l'élévation de prix du verre trempé ne peut pas se comparer à l'économie qui résultera de sa plus longue durée pour le consommateur ;

3° Le verre trempé ne se brise que par des chocs assez violents, et alors, c'est dans les mêmes conditions que les larmes bataviques. Ceci ne peut être un inconvénient, car le choc qui brisera une vitre trempée, en *mille* fragments, briserait une vitre non trempée en *cent*

morceaux, et, au point de vue pratique, ces deux résultats sont les mêmes. Il y a même un avantage à cette division en parties très-minimes.

Dans un de ces orages extraordinaires, qui arrivent une fois par siècle, et qui lancent des grêlons de 500 grammes ou d'un kilogramme, les verres trempés pourront bien se briser, mais les débris des serres, bâches, passages couverts, qui tomberont, ne seront pas de véritables hallebardes, comme il arrive avec les verres ordinaires, qui blessent les passants et détruisent les fleurs ; ce sera une poussière tout à fait inoffensive.

Je vous envoie une petite caisse contenant 4 bobèches, 3 petites plaques de verre dépoli, 3 soucoupes de verre dépoli, et colorées.

Ces objets sont de petites dimensions, je suis obligé de réserver, ainsi que je vous l'ai dit, mes échantillons pour les négociations importantes relatives à la vente de mes brevets. Ils vous prouveront cependant le degré de force qu'on peut donner au verre. Les bobèches démontrent que la solidité peut s'obtenir sans nuire à la transparence.

Je vous observerai que les verres plats doivent être jetés sur une de leurs faces et non sur les angles, et les objets bombés sur le côté convexe. Ils résistent beaucoup mieux. Vous pouvez faire bouillir de l'eau ou cuire un œuf dans les soucoupes.

Veuillez agréer, etc. Signé : A. DE LA BASTIE. »

M. Tissandier ajoute à la suite de cette lettre :

« Au reçu des échantillons, nous les avons soumis à quelques expériences qui sont faites pour exciter l'étonnement et même la stupéfaction. Les bobèches, parfaitement transparentes, très-minces et très-légères, peuvent être jetées sur un parquet, de 2 mètres de hauteur ; elles y rebondissent sans se briser. Elles peuvent être lancées comme une palette, à 3 mètres de distance, sans aucun inconvénient. Il en est à peu près de même des plaques de verre dépoli et des soucoupes. Celles-ci vont au feu sans se casser. Ajoutons enfin que si, par un choc d'une grande violence, on brise le verre trempé, il éclate en mille petits fragments, à la façon des larmes bataviques. »

Recherche toxicologique du cyanure de potassium en présence des cyanures doubles non toxiques (1).

Par M. E. JACQUEMIN.

S'il est presque impossible de démontrer que l'acide cyanhydrique, constaté dans un empoisonnement, a été administré à l'état de cyanure de potassium, parce que, de très-faibles doses pouvant causer la mort, la détermination pondérale de la potasse n'a pas de signification, vu la présence de cet alcali dans l'économie, il n'est pas moins difficile de reconnaître qu'une ingestion de cyanure de potassium a été pratiquée sous le masque du cyanure jaune, attendu que l'acide cyanhydrique mis en évidence peut devoir son origine au prussiate. Cette forme d'empoisonnement semble purement théorique ; mais elle pourrait passer dans la pratique pour peu qu'un criminel ouvrît un traité de toxicologie, et fût frappé de l'incertitude dont sont entachées les conclusions dans le cas de présence de ferrocyanure de potassium.

Les procédés imaginés par Taylor et par Pœllnitz pour la solution de cette difficulté ne sont pas satisfaisants, et bien que ceux d'Otto, et surtout de Dragendorff, paraissent plus recommandables, je ne crois pas inutile d'ajouter mes observations personnelles, afin de faciliter les recherches des toxicologistes.

Il résulte d'une de mes publications antérieures (2) que le cyanure de potassium, en sa qualité d'agent réducteur, peut agir sur certains composés sulfurés, l'hyposulfite de soude, le dithionate et autres sels de la série thionique, leur enlever du soufre et se convertir en sulfocyanure de potassium. En effet, par exemple,

$$AzCK + S^2O^3Na^2 = AzCSK + SO^3Na^2.$$

(1) Voir un mémoire sur le même sujet, par M. Henry Struve, juin 1874, p. 538.

(2) *Considérations générales sur le cyanogène et ses composés*, etc., Strasbourg, 1860.

Pour obtenir ce résultat, il suffit, ainsi que je le faisais remarquer, de faire bouillir pendant quelques minutes la solution de cyanure de potassium avec de l'hyposulfite de soude. La transformation est très-nette, car l'hyposulfite, avant réaction, donne avec une goutte de perchlorure de fer une belle couleur violet pourpre, qui disparaît par agitation, pour renaître et s'évanouir par des additions successives du réactif, jusqu'à son entière conversion en tétrathionate, qui permet alors au brun du perchlorure de subsister. Lorsque, au contraire, l'ébullition du cyanure et de l'hyposulfite est terminée, et que l'on a acidulé le liquide froid à l'acide chlorhydrique, l'addition du sel ferrique détermine l'apparition de la couleur rouge-sang, persistante et caractéristique.

Je me suis assuré, par de récentes expériences, que l'on pouvait tirer parti de cette action pour l'analyse toxicologique. En effet, que l'on fasse bouillir du cyanure jaune avec de l'hyposulfite de soude, et que l'on ajoute après refroidissement du perchlorure de fer en léger excès, et le liquide qui filtrera n'aura pas d'autre teinte que celle que lui procure l'excès du réactif. Que la solution du cyanure jaune, au contraire, soit mélangée d'un peu de cyanure de potassium, et son ébullition avec l'hyposulfite de soude produira le résultat que l'on prévoit : le sel ferrique précipitera du bleu de Prusse et formera du sulfocyanure ferrique. On remarquera, après avoir jeté le mélange sur filtre, une zone de coloration rouge-sang, qui teint le papier au-dessus du dépôt, et le liquide filtré présentera cette même couleur caractéristique rouge-sang.

Je conseille donc, dans un cas d'expertise médico-légale, d'étendre d'une quantité suffisante d'eau les matières à examiner, et de filtrer la bouillie après macération; de neutraliser à la soude pure le liquide filtré, et d'en porter une partie à l'ébullition, avec 2 ou 3 grammes d'hyposulfite de soude; puis, après refroidissement, d'aciduler légèrement à l'acide chlorhydrique, et d'opérer ensuite comme je viens de le dire.

Dans la pensée que les hydrosulfites, dont M. Schutzenberger a si bien montré les propriétés réductrices et a su tirer un si grand parti au point de vue des applications, pourraient peut-être se comporter comme agents de sulfuration, en vertu de l'instabilité de leur molécule, j'ai cru un instant à la possibilité de les faire servir au même but que l'hyposulfite de soude, c'est-à-dire à la transformation du cyanure de potassium en sulfocyanure. Bien que le résultat n'ait pas été favorable, il m'a paru devoir être signalé, comme négatif, afin de mettre les expérimentateurs en garde contre certaines apparences, et parce que d'ailleurs il peut encore servir de caractère pour différencier les hydrosulfites des hyposulfites.

En effet, après ébullition d'hydrosulfite avec le cyanure de potassium, on obtient par une goutte de perchlorure de fer une coloration rouge-brun, qui disparaît, et finit par persister après des additions successives de sel ferrique, en même temps qu'il se développe une forte odeur d'acide sulfureux. Il n'y a pourtant pas eu de sulfuration du cyanure, car l'hydrosulfite seul fournit avec le perchlorure de fer la réaction que je viens de décrire, et dont je retrouverai l'occasion de parler. L'habitude de comparer des nuances ne permet pas, du reste, de confondre ce rouge-brun avec le rouge-sang du sulfocyanure de fer.

La transformation du cyanure en sulfocyanure n'est pas le seul moyen que l'on puisse employer pour affirmer la présence de ce composé toxique, quand la recherche est compliquée par le mélange du cyanure jaune. J'applique encore à ce cas la réaction que Braun avait conçue pour caractériser l'acide cyanhydrique libre, car je me suis assuré que le cyanure jaune ne l'entrave pas, et donne simplement, avec l'acide picrique, du picrate de potasse et de l'acide ferrocyanhydrique.

Mon procédé consiste donc à prendre une partie du liquide filtré provenant de la bouillie des matières soumises à l'examen, et à la chauffer dans une capsule de porcelaine, entre 50 et 60 degrés, après y avoir ajouté quelques gouttes d'une solution d'acide picrique. Dès que la couleur rouge de l'isopurpurate de potasse s'est produite, je plonge dans ce bain un fragment de laine blanche à tapisserie, mouillée, de 1 à 5 décimètres de long, suivant l'intensité de la couleur, et je maintiens cette douce température pendant un quart d'heure environ, afin d'obtenir un effet tinctorial suffisant. La laine, exprimée et lavée à l'eau, est teinte en brun grenat, et peut servir de pièce à conviction.

Il est bien évident que, si la quantité de liquide ne permettait pas d'agir en capsule de

porcelaine, on opérerait dans un tube à essai, qui, se prêtant mal à l'évaporation, laisserait à la laine le temps de se teindre. On conçoit également que, si les essais préliminaires indiquaient dans le liquide la présence du sulfhydrate d'ammoniaque, ce qui peut arriver en cas d'examen de matières en putréfaction, il n'y aurait pas lieu de se servir de ce procédé, puisque dans ces conditions l'acide picrique se convertirait en acide picramique, que l'on pourrait confondre avec l'acide isopurpurique.

Toujours est-il que cette production d'isopurpurate de potasse, quand elle sera possible, c'est-à-dire dans la majeure partie des cas, constituera un bon caractère complémentaire pour conclure à l'empoisonnement par le cyanure de potassium, lorsque la présence de celui-ci sera déjà manifestée par sa transformation en sulfocyanure ferrique. C'est d'ailleurs une réaction suffisamment sensible, puisque moins d'un demi-milligramme donne assez de couleur pour établir une pièce à conviction.

Mais, comme on ne saurait accumuler trop de preuves, et qu'en définitive la production de cyanure d'argent est, de toutes, la meilleure pièce à conviction, puisqu'on peut en retirer le cyanogène et le faire brûler avec sa flamme pourpre caractéristique, et qu'en outre il est aisé de le ramener à l'état d'acide cyanhydrique, avec lequel on pourra reproduire les diverses réactions qui distinguent ce corps, je crois devoir indiquer un procédé fort simple, qui permet d'y arriver, et qui me paraît à l'abri des reproches adressés au mode d'opérer de Taylor et même à celui de Pœllnitz. J'ai mis à profit l'inactivité de l'acide carbonique vis-à-vis des cyanures doubles non toxiques, et sa propriété de décomposer le cyanure de potassium en acide cyanhydrique et carbonate de potassium, ou même bicarbonate, selon les conditions.

L'inactivité vis-à-vis des prussiates est parfaite, car lorsqu'on fait passer de l'acide carbonique à travers une solution de ferrocyanure de potassium pur, à la température ordinaire ou à 50 degrés, on ne sent pas d'odeur prussique, et le papier de gaïac, trempé dans du sulfate de cuivre (réactif Schœnbein si sensible), qu'on interpose sur le trajet du gaz à sa sortie, ne bleuit pas. L'acide carbonique, ne donnant pas naissance à l'acide ferrocyanhydrique, ne saurait donc être mis en suspicion, comme l'acide tartrique employé par les auteurs que je viens de nommer. C'est, au contraire, à l'action de l'acide carbonique de l'air qu'est due l'odeur cyanhydrique qu'exhale le cyanure de potassium solide ou sa solution. Voici, de plus, une de mes expériences de cours, destinée à montrer aux yeux cette activité : je fais traverser par un courant d'acide carbonique une solution de cyanure potassique dans l'alcool ordinaire, et l'on voit rapidement se former un précipité de carbonate de potasse.

Dans un cas d'expertise médico-légale, une partie de la bouillie des matières organiques, neutralisée par la soude pure, sera placée dans un ballon, qu'un bain-marie chauffera à 40 ou 50 degrés; on fera barboter dans ce ballon un courant assez lent d'acide carbonique, purifié par lavage dans une eau aiguisée de carbonate de soude, et passage par deux tubes en U, remplis de fragments de marbre, et un tube témoin à boules de Liebig, muni d'une solution acide de nitrate d'argent. Le gaz sortant du ballon, entraînant l'acide cyanhydrique, se rendra dans un tube de Liebig refroidi et renfermant de l'eau distillée, et de là dans un second tube de Liebig contenant une solution étendue de nitrate d'argent légèrement acide, qui saisira les traces d'acide cyanhydrique échappées à la condensation dans l'eau, et les précipitera à l'état de cyanure d'argent.

On peut aussi diriger le gaz sortant du ballon par un serpentin de verre, refroidi à la glace fondante, et disposé sur un petit matras récipient, d'où l'on conduira ensuite le gaz par un seul tube de Liebig suffisamment rempli de solution acide de nitrate d'argent. On conçoit que, avec de telles dispositions, aucune trace d'acide cyanhydrique provenant de la décomposition du cyanure de potassium ne peut échapper, et tout le parti que l'expert pourra tirer de la solution d'acide cyanhydrique obtenue et du précipité de cyanure d'argent.

Précipitation de la magnésie.

Par M. le docteur Mohr.

Dans la marche ordinaire de l'analyse, la magnésie, après séparation de la chaux, est précipitée par le phosphate de soude dans une dissolution ammoniacale maintenue limpide par

le chlorhydrate d'ammoniaque. Il se forme d'abord un précipité volumineux et gélatineux, lequel ne se transforme en phosphate ammoniaco-magnésien cristallin que par l'effet d'un repos prolongé.

Si l'on filtre trop tôt, il se reforme un précipité dans la liqueur filtrée, et il faut la reverser sur le filtre; mais si, au lieu de prendre le phosphate de soude, on se sert du phosphate double de soude et d'ammoniaque, connu sous le nom de *sel de phosphore,* le précipité cristallin se produit immédiatement et le dépôt est complet au bout de quelques instants. Voici une manière facile de s'en assurer : on étendra de beaucoup d'eau distillée une petite partie du mélange magnésien; on remplit de ce liquide deux verres à réactifs et l'on précipite le premier par le sulfate de soude, le second par le sel de phosphore. On ajoute encore de l'eau distillée au premier mélange et l'on renouvelle le même essai avec deux verres à réactifs. Bientôt la liqueur, traitée par le phosphate de soude, paraît d'un bleu laiteux, tandis que l'autre verre présente toujours un précipité nettement cristallin. Si l'on continue de la sorte à étendre la première solution, il arrive bientôt un moment où la liqueur, mélangée de phosphate de soude, ne se trouble plus du tout, tandis que l'autre donne toujours un précipité. La précipitation de la magnésie s'effectue alors complétement en un instant. On a fait l'expérience suivante : une petite quantité de mélange magnésien fut versée dans un verre avec un excès d'une dissolution de sel microcosmique, agitée vivement, puis versée immédiatement sur un filtre disposé à cet effet. Le liquide filtra rapidement, tout en restant très-clair, et ne donna plus lieu, même longtemps après, à la formation d'aucun dépôt. De là, ce résultat pratique que la magnésie doit être précipitée par le sel de phosphore et non par le phosphate de soude.

Voici maintenant l'explication du fait : quand on verse du phosphate de soude dans une dissolution ammoniacale de magnésie, il se produit tout d'abord un précipité de phosphate de magnésie, et l'ammoniaque n'entre que longtemps après dans cette combinaison pour former le sel double cristallin. Ce même précipité gélatineux, lactescent, de phosphate de magnésie, prend naissance lorsqu'on mélange des dissolutions de chlorure de magnésium et de phosphate de soude.

Il est donc évident que, au premier moment, l'ammoniaque ne prend pas part à la réaction, et que, si elle entre avec de l'eau dans la combinaison, ce n'est qu'au bout de quelque temps. Ce phénomène n'est pas isolé. Lorsqu'on mélange du chlorure de calcium et de l'ammoniaque, et que l'on fait passer un courant d'acide carbonique, le précipité de carbonate de chaux ne se produit pas immédiatement; il n'apparaît que longtemps après et lorsqu'on chauffe jusqu'à l'ébullition. Si, par contre, on mélange des dissolutions de chlorure de calcium et de carbonate d'ammoniaque, le précipité de carbonate de chaux se forme instantanément; il est évident que l'acide carbonique ne se combine pas au premier moment avec l'ammoniaque pour donner naissance à du carbonate d'ammoniaque, mais que la combinaison préparée et décrite par Henry Rose, sous le nom de *carbonate anhydre d'ammoniaque,* est la première formée. Si l'on réunit dans un ballon de l'acide carbonique et du gaz ammoniac, anhydres tous deux, ils se combinent immédiatement; mais ce n'est pas du carbonate d'ammoniaque qui se produit alors, c'est un corps blanc, soluble dans l'eau, mais dont la solution ne donne que plusieurs jours après un précipité de carbonate de chaux. Le carbonate anhydre d'ammoniaque peut donc se dissoudre dans l'eau sans s'y combiner. Cette absorption à froid n'a lieu que progressivement et dure longtemps; elle est instantanée à l'ébullition; c'est alors qu'apparaissent les réactions du carbonate d'ammoniaque. J'avais déjà remarqué précédemment que les dissolutions de magnésie et de phosphate de soude donnent plus rapidement naissance au précipité cristallin lorsqu'on chauffe la liqueur, contrairement aux indications de plusieurs Traités d'analyse qui recommandent la précipitation à froid. On en voit facilement la raison. La seule différence des deux corps consiste dans la combinaison avec un atome d'eau que contiennent toujours les sels ammoniacaux des acides. L'explication de la chimie moderne par l'acide carbonique n'a donc aucun fondement. Dans le cas précédent, l'ammoniaque libre de la combinaison magnésienne se trouve à l'état anhydre NH^3, mais il ne peut entrer dans le sel double que combiné avec l'eau. Le retard de la précipitation n'a donc d'autre cause que la nécessité de l'absorption progressive de l'eau par l'ammoniaque.

Dans le sel de phosphore, cette combinaison est déjà opérée; de là la précipitation rapide et complète. Veut-on, au contraire, précipiter l'acide phosphorique par le mélange magnésien, il arrivera souvent que l'acide phosphorique sera déjà combiné avec l'ammoniaque; c'est ce qui a lieu dans le dosage de l'acide phosphorique, avec emploi de l'acide citrique, par le procédé Otto, lorsqu'on reprécipite la dissolution du précipité molybdique. Le sel double cristallin se produit alors immédiatement. (*Journal de Frésénius.*)

Dosage du chlore, des composés oxygénés de l'azote et de l'oxyde ferreux dans le mordant de fer commercial.

Par M. H. Vohl (1).

Le chlore est séparé par le sulfate d'argent, et le liquide filtré est traité par la baryte caustique jusqu'à réaction fortement alcaline; puis on laisse digérer le précipité à 100 degrés pendant quelques heures, jusqu'à ce qu'il devienne compact. On fait alors passer de l'acide carbonique à travers le liquide filtré (on évapore, s'il est nécessaire), et dans le liquide ainsi débarrassé d'un excès de baryte, on recherche la présence des nitrites à l'aide de l'empois d'amidon et de l'iodure de potassium. S'il y a des nitrites, on évapore à siccité une quantité déterminée du liquide et l'on fait digérer le résidu avec de l'alcool absolu. Le nitrate de baryum reste insoluble, tandis que le nitrite de baryum se dissout. Dans ce cas, le baryum qui se trouve dans la partie insoluble est précipité à l'état de sulfate et pesé, ou il est déterminé par les méthodes volumétriques. On dose le baryum total dans une autre fraction de la dissolution des sels mélangés, et l'on trouve ainsi les quantités de nitrite et de nitrate présents dans la liqueur. Quand il n'y a pas de nitrite, le traitement par l'alcool est inutile.

Pour doser les sels ferreux, on étend la liqueur avec de l'eau et on la fait digérer avec du carbonate de calcium, récemment précipité, dans un ballon muni d'un bouchon et pourvu d'un tube de dégagement plongeant sous le mercure. Quand le liquide est clair et qu'il ne se dégage plus de gaz, on filtre à l'abri du contact de l'air et on lave le précipité. De la liqueur filtrée, le fer est précipité par l'ammoniaque, après avoir été peroxydé par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse.

Dosage du soufre dans les charbons minéraux et les cokes.

Par M. A. Eschka.

On pulvérise, aussi finement que possible, 1 gramme de la substance à essayer; on la mélange intimement avec 1 gramme de magnésie *calcinée* et 0.5 grammes de carbonate de sodium *anhydre,* et on chauffe sur la lampe dans un creuset de platine ouvert, incliné de telle sorte que la moitié inférieure seulement soit portée au rouge.

Pour activer la combustion, qui dure de trois quarts d'heure à une heure, selon la nature de la substance à essayer, on remue le mélange toutes les cinq minutes à l'aide d'un fil de platine.

On reconnaît facilement que la combustion du charbon est complète lorsque l'on voit la couleur du mélange, de grise qu'elle était, devenir jaunâtre ou brunâtre. On laisse *refroidir* complétement, on *mélange intimement* 0.5 grammes d'azotate d'ammoniaque ou 1 gramme de ce sel dans le creuset, à l'aide d'une baguette de verre, et l'on chauffe de nouveau au rouge pendant cinq à dix minutes; mais cette fois-ci le creuset est muni de son couvercle. La matière, après calcination, a conservé la forme pulvérulente; on la verse dans un verre à précipité, d'environ 200 centimètres cubes, et on l'arrose avec de l'eau. On détache, en chauffant avec ce liquide, le faible résidu qui peut être resté adhérent au creuset, et l'on réunit les eaux de lavage ainsi obtenues avec la masse principale. Le volume de tout le liquide se trouve ainsi élevé à 150 centimètres cubes environ; on filtre et l'on acidule faiblement avec l'acide chlorhydrique; on ajoute alors du chlorure de baryum au liquide bouillant; on filtre le sulfate de baryte, on lave et on pèse. Le filtrage et le lavage ont lieu rapidement, et,

(1) *Chemisches Centralblatt*, 1873, p. 134.

comme on n'a employé que relativement peu de carbonate de sodium, quelques gouttes d'acide chlorhydrique suffisent pour aciduler, et il y a à peine dégagement d'acide carbonique. On évite ainsi tout excès d'acide et de sels, qui ne sont pas sans influence sur la précipitation du sulfate de baryte.

Cette circonstance permet aussi d'employer de faibles quantités de liquide, ce qui accélère singulièrement le travail.

Depuis plusieurs années, l'auteur a employé une méthode de dosage du soufre plus ancienne. Elle repose sur la combustion du charbon mélangé avec du carbonate de soude dans un tube de verre que parcourt un courant d'oxygène. Des expériences spéciales ont prouvé qu'il ne se dégage pas alors d'acide sulfureux et que tout le soufre reste dans la masse calcinée à l'état de *sulfate* de sodium.

Les essais communiqués prouvent que le soufre contenu dans les charbons, et surtout dans les cokes, ne passe pas complétement en dissolution, même lorsque l'on traite à plusieurs reprises par les acides oxydants : acide chlorhydrique et chlorate de potasse, acide nitrique, eau régale. Par contre, on a obtenu d'excellents résultats en faisant détoner avec du salpêtre ou du chlorate de potasse, de même que par la combustion dans l'oxygène, mais surtout par la combustion du soufre, à l'aide de l'oxygène de l'air, en présence de la magnésie et du carbonate de sodium.

(D'après la *Oesterreichische Zeitschrift für Berg-und Hüllenwesen*, 1874, p. 111.)

La vigne, l'oïdium et le phylloxera.

Par M. de Goudenove.

Nous venons de lire le mémoire complet de l'auteur; il contient d'excellents principes, et nous ne doutons pas que s'ils étaient appliqués on ne parvînt à triompher du mal; mais on a proposé tant de choses depuis bientôt deux ans (la commission déclare avoir reçu 600 panacées), que, dans l'embarras du choix, on ne se décide à rien. Les *Mondes* ont analysé avec soin, il y a deux mois, le mémoire très-long de M. Goudenove, et comme ce journal n'a rien omis d'essentiel, nous nous contenterons de lui emprunter son analyse. Nous ajouterons à l'appui de ce que dit M. Goudenove sur la propriété insecticide du vinaigre, que M. Rohart, qui recommande de son côté l'acide pyroligneux, a obtenu de ce dernier agent d'excellents effets.

Voici donc d'un côté un praticien très-intelligent, et d'autre part un chimiste non moins habile qui se trouvent d'accord sur un point très-important. Ceci doit donner confiance.

Dr Q.

Voici l'article des *Mondes :*

« L'auteur de ce travail important, théorique à la fois et pratique, que nous ne pouvons qu'analyser, est un de nos maîtres les plus autorisés en fait d'amendements et d'engrais. Il se pose d'abord cette question : l'oïdium et le phylloxera sont-ils la cause ou l'effet de la maladie? Dans sa conviction intime, l'oïdium et le phylloxera sont l'effet d'une maladie d'épuisement ayant pour cause l'appauvrissement en phosphore de la surface arable du sol; et le remède à opposer à tous les parasites végétaux et animaux du règne végétal doit être demandé surtout au superphosphate de chaux réduit en poudre impalpable et projeté sur les racines, les tiges, les feuilles, à l'aide de soufflets. Voici à cet égard quelques faits curieux et instructifs cités par M. de Goudenove. « J'ai répandu sur les tiges de mes rosiers malades « du superphosphate en poudre, contenant 25 pour 100 d'acide phosphorique; trois jours « après il n'y avait plus un puceron sur mes rosiers. Un jeune pommier, rainette du Canada, « était vivement attaqué du blanc, qui n'est autre que le puceron lanigère. Le jardinier avait « blanchi l'arbre au lait de chaux; le mal persistant, j'ai fait enduire de superphosphate « les branches attaquées; huit jours après, le puceron lanigère avait disparu ; les fruits ont « prospéré depuis sur les branches qui se mouraient. Mes vignes en espalier étaient vigou- « reusement atteintes par l'oïdium, dès le mois de juillet; j'ai fait souffler du superphosphate « de chaux à 25 pour 100 d'acide phosphorique, au lieu de soufre; la vigne et le raisin ont

« recouvré la santé, et le fruit s'est développé dans des conditions normales. Au moment « du soufflage, quelques grappes étaient excessivement malades, et ce qui prouve la puissance « excessive de l'acide phosphorique, c'est que des grains malades, en contact immédiat avec « les grains menacés par l'oïdium, ont prospéré et ont grossi dans une certaine mesure. » Ces résultats paraissent dignes de fixer l'attention; car le soufre vaut en détail 70 centimes le kilogramme, tandis que le superphosphate ne coûte que 30 centimes. M. de Goudenove n'a pas fait l'expérince, mais il ne doute pas que l'acide phosphorique en poudre (superphosphate de chaux) soufflé sur les bourgeons des arbres où se sont fixés les nids de chenilles détruirait instantanément les œufs et les petits.

Arrivant au phylloxera, qu'il est allé étudier sur place dans la Charente, M. de Goudenove affirme que sa propagation est rendue incomparablement plus rapide et plus dangereuse par la liberté laissée aux racines des ceps de s'étendre au loin, de s'enchevêtrer les unes dans les autres, de former comme un fouillis, et que la première mesure à prendre est de circonscrire ou d'isoler les racines de chaque cep, de telle sorte qu'elles aient chacune leur cube de terre, séparé des autres par une certaine épaisseur de sol. Pour pratiquer cet isolement, on devra prendre une forte bêche en acier ou en fer aciéré de 75 centimètres ou plus de longueur, suivant la profondeur de la couche végétale et la distance de la surface au tuf ou terrain calcaire, de 50 centimètres de largeur, de 15 millimètres d'épaisseur, tranchante à son bord inférieur, et on l'enfoncera jusqu'au tuf, en avant, en arrière, à gauche, à droite de chaque cep, de manière à trancher les racines vagabondes et les séparer de la source de la vie, pour les laisser mourir et pourrir avec les phylloxeras qui les avaient envahies. En outre, dans l'ouverture restée béante, après qu'on en a retiré la bêche avec précaution, on versera du sable, des résidus de fourneaux pulvérisés, du charbon de bois, du plâtre, de la chaux ou simplement de la craie pulvérisée, et surtout du superphosphate de chaux en poudre, le plus vivifiant des engrais. Comme il arrive assez souvent que dans certains sols à couches calcaires et tendres les racines s'y enfoncent en se recourbant, elles pourraient échapper au coup d'une bêche verticale. Il faudra donc donner à cet instrument une forme courbe, de telle sorte qu'en l'enfonçant sous un angle de 45 à 50, on puisse le faire pénétrer sous le tuf pour bien isoler toutes les racines, en séparant les portions enchevêtrées, et les laisser se putréfier, en donnant la mort aux phylloxeras qui les avaient envahies.

Ayant ainsi anéanti les insectes en terre, on n'aura plus à se défendre de l'invasion extérieure dans la période de l'insecte ailé, qui se présente ordinairement en juillet. On fera usage pour le combattre de l'acide phosphorique, sous forme de superphosphate bien sec, bien pulvérisé, qu'on projettera avec un soufflet sur les feuilles et les branches.

Le principe fondamental de la méthode de M. de Goudenove est donc que la couche végétale couverte de ceps soit divisé en cubes égaux, ou en cônes isolés droits qui donnent à chaque cep son domaine exclusif, et rendent impossssible l'enchevêtrement des racines chevelues, en même temps que chaque case individuelle sera entourée d'une couche de poudre antiphylloxerique. En terminant, M. de Goudenove propose d'ajouter à la poudre l'arrosage avec un liquide formé d'une partie de vinaigre et de trois parties d'eau; des expériences faites à Cognac ont prouvé que ce liquide était un insecticide très-efficace. Le produit aigri de la vigne deviendrait ainsi le remède contre la plus cruelle de ses maladies. »

Sur un nouveau chlorure d'urane.

Par M. H.-E. Roscoe.

L'auteur a montré que le vanadium ne forme pas de chlorure correspondant à l'oxyde de V^2O^5, mais seulement un tétrachlorure instable, perdant facilement 1 atome de chlore. Le tungstène forme un hexachlorure, mais qui perd également avec facilité 1 atome de chlore. De même, le chlorure le plus élevé du molybdène est le pentachlorure. Cette discordance entre les combinaisons chlorées et oxygénées trouve un nouvel exemple dans l'urane. On ne connaît pas l'hexachlorure, mais seulement l'oxychlorure $UO^2Cl^2 (U = 240)$. En cherchant à préparer cet hexachlorure, l'auteur a obtenu le pentachlorure UCl^5.

Ce chlorure prend naissance, en même temps que le tétrachlorure, lorsqu'on dirige un courant de chlore sur un mélange d'oxyde ou d'oxychlorure d'urane et de charbon. Si le chlore arrive lentement, on obtient de longues aiguilles foncées, d'un rouge rubis par transparence et présentant des reflets métalliques verts. Si le chlore arrive rapidement, il se forme une poudre brune très-mobile. Généralement, ces deux espèces de cristaux, qui sont toutes deux du pentachlorure, se forment simultanément dans la partie la plus éloignée de la portion chaude du tube ; le tétrachlorure forme des octaèdres plus rapprochés du foyer.

Le pentachlorure d'urane est très-hygroscopique et se réduit, à l'air humide, en un liquide jaune verdâtre. Il se dissout dans l'eau avec sifflement. Chauffé dans un courant de CO^2, il se dissocie à 120 degrés en chlore et tétrachlorure ; à 235 degrés, cette dissociation est complète. Le tétrachlorure est volatil sans décomposition.

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Des forces physico-chimiques et de leur intervention dans la production des phénomènes naturels.

Par M. Becquerel (1).

Ce bel ouvrage, fruit des recherches persévérantes de l'illustre doyen des physiciens actuels, a été résumé par l'auteur lui-même dans la séance du 1er février dernier, lorsqu'il a présenté son livre à ses confrères de l'Académie. Voici comment il s'exprimait :

« Dans cet ouvrage, j'ai donné d'abord un exposé historique de mes recherches depuis 1823 sur le dégagement de l'électricité dans les actions chimiques. Ces recherches eurent pour premier résultat de faire substituer à la théorie du contact celle dite *électrochimique*, à laquelle ont contribué de la Rive depuis 1828 et Faraday depuis 1832.

En 1829 et 1835, je fis connaître les piles à deux liquides séparés par un diaphragme, dites *à courant constant,* notamment celle à sulfate de cuivre, et le couple qu'on a appelé *à gaz oxygène.* Tels ont été les points de départ de mes recherches électrochimiques.

J'ai exposé ensuite, avec de grands développements, tout ce qui concerne la production des courants électriques le long des parois des diaphragmes perméables qui séparent deux liquides différents réagissant l'un sur l'autre, et que j'ai appelés *courants électrocapillaires.* Je me suis attaché à montrer les propriétés de ces courants dans les trois règnes de la nature, notamment dans les fonctions vitales.

Les courants électrocapillaires produisent peut-être dans certaines circonstances des effets que Berzélius attribuait à cette force mystérieuse qu'il appelait *catalytique*, et dont il avait le pressentiment quand il s'exprimait comme il suit :

La force catalytique n'est ni la pesanteur, ni la cohésion, ni l'affinité ; en admettant, ce qui est probable, que c'est une manifestation de la force électrique, nous devons croire qu'elle est d'une nature toute particulière et si différente de l'électricité ordinaire, qu'elle mérite donc une dénomination spéciale.

J'ai montré ensuite quelles étaient les actions produites par les courants électrocapillaires dans les corps des trois règnes de la nature ; puis comment il était possible, à l'aide de leur concours, d'étudier le mécanisme en vertu duquel les molécules arrivent à un état d'équilibre stable dans les doubles décompositions, question que notre confrère, M. Berthelot, a traitée avec le concours des affinités et des effets de chaleur produits.

J'ai abordé ensuite une question de la plus haute importance, avec une certaine réserve toutefois, celle qui concerne le mode d'intervention des forces physico-chimiques dans la production des phénomènes organiques.

Tous les corps organisés sont formés d'organes composés de tissus capillaires et de liquides différents, à l'aide desquels la vie est entretenue dans toutes leurs parties. Les courants électrocapillaires peuvent intervenir puissamment, car ils n'exigent pour remplir leurs fonc-

(1) 1 vol. grand in-8°, de 648 pages, avec atlas petit in-f°, de 11 planches gravées par le procédé Dulos. — Prix : 15 francs. — Chez MM. Firmin Didot frères, fils et Comp., rue Jacob, 56.

tions que des tissus perméables et des liquides de différentes natures; mais il est nécessaire pour cela que les tissus des divers organes et les liquides conservent leur état primitif. Les tissus viennent-ils à se distendre par une cause quelconque, les liquides se mélangent peu à peu, les actions électrocapillaires cessent et la mort ne tarde pas à arriver. La force vitela est donc celle qui maintient intactes l'organisation des tissus et la composition des liquides.

Les deux exemples suivants serviront à montrer l'importance que l'on doit attacher à l'étude des actions électrocapillaires. Supposons que l'on introduise de l'eau ou un autre liquide dans l'estomac : ces liquides exerceront une action sur le sang par l'intermédiaire des tissus qui les séparent; il en résulte des effets électrochimiques que l'on peut constater, et qui indiquent alors si le sang a éprouvé une oxydation ou une réduction.

Autre exemple : trouve-t-on dans un filon ou dans les fissures d'une roche un minéral cristallisé, d'origine aqueuse, et dont on ne connaît pas le mode de formation, on sait seulement que le filon est traversé par des eaux contenant les substances qui entrent dans la composition du minéral. Il est possible souvent de reproduire ce dernier, dans un appareil électrocapillaire, comme on en cite de nombreux exemples dans l'ouvrage.

L'étude des actions physico-chimiques sur notre globe nous a amené naturellement à rechercher s'il ne s'en produirait pas de semblables dans le Soleil, dont l'origine est la même que celle de la Terre.

L'analyse spectrale de la lumière solaire et de la lumière stellaire nous apprend que les éléments matériels qui composent la Terre se trouvent également dans les astres; on est conduit ainsi à admettre que les forces propres à la matière agissent également dans tout l'univers. D'un autre côté, le Soleil et la Terre ayant eu une origine commune, il est naturel de comparer les phénomènes physiques et chimiques produits dans les premiers âges de notre globe à ceux qui ont lieu maintenant dans le Soleil, dont le volume, étant 1,326,480 fois plus considérable que celui de la Terre, a dû éprouver un refroidissement excessivement lent dans la même période de temps. Or, on peut se rendre compte jusqu'à un certain point des changements successifs qui se sont opérés dans la Terre lorsque son refroidissement a commencé.

On distingue trois époques calorifiques pendant la formation de notre planète. La première est celle où tous les éléments étaient à l'état gazeux, par suite d'une température excessivement élevée; tous les éléments étaient alors dissociés.

La deuxième est celle où, la température étant suffisamment abaissée, les affinités commencèrent à exercer leur action. Les composés formés passèrent successivement à l'état gazeux, liquide et solide; il se produisit alors de puissantes actions chimiques, accompagnées d'effets électriques, qui rendirent étincelante l'atmosphère déjà formée; la foudre devait éclater de toutes parts.

La troisième époque est celle où, la température étant suffisamment abaissée et un peu au-dessous de 100 degrés, l'eau commença à prendre l'état liquide et à réagir sur les corps déjà formés, en produisant un dégagement de chaleur et d'électricité énorme, qui contribuait à rendre lumineuse l'atmosphère.

La deuxième époque est celle à laquelle il faudrait rapporter la constitution actuelle du Soleil, autant qu'il est possible de le supposer, en s'appuyant sur les données que nous fournissent l'astronomie, la géologie et les éruptions volcaniques anciennes et modernes.

J'ai cru devoir exposer ensuite les principaux phénomènes de l'atmosphère, phénomènes lumineux, électriques, aqueux et d'orages à grêle, ce qui m'a conduit à parler des climats, de leur constance, de leur variabilité et de l'influence qu'exercent sur eux les forêts; puis j'ai rapporté les recherches qui ont été faites pour remonter autant qu'il était possible, en s'appuyant sur des données historiques, à l'ancienneté de certains changements opérés à la surface du globe.

J'ai donné enfin un aperçu général des actions lentes qui ont lieu dans les différents terrains, afin de montrer comment interviennent les forces physico-chimiques dans les effets que l'on observe, et que j'ai essayé de reproduire en employant ces mêmes forces dans des conditions semblables.

On voit, par ce court exposé, que j'ai cherché à aborder expérimentalement, dans cet ou-

vrage, les principales questions qui se rattachent à la production des grands phénomènes de la nature. »

L'ouvrage dont M. Becquerel vient de présenter un aperçu est divisé en 8 livres. Chaque livre est subdivisé lui-même en plusieurs chapitres dont nous allons donner les titres, afin de justifier du grand intérêt qu'il présente.

LIVRE Ier. — DES FORCES DE LA NATURE ET DE LEUR PRODUCTION.

CHAPITRE Ier. Considérations générales sur les rapports existant entre l'attraction, à de grandes et à de petites distances, l'électricité et la chaleur. — CHAPITRE II. Des causes qui troublent l'équilibre des forces électriques. — CHAPITRE III. De la pile. — CHAPITRE IV. Sources de chaleur. — CHAPITRE V. Sources de lumière.

LIVRE II. — EFFETS CHIMIQUES PRODUITS PAR LES FORCES MÉCANIQUES, ÉLECTRIQUES ET LUMINEUSES.

CHAPITRE Ier. — Effets dus aux actions mécaniques. — CHAPITRE II. Des effets produits par l'électricité. — CHAPITRE III. Effets de la lumière.

LIVRE III. — DE LA CAPILLARITÉ DANS SES RAPPORTS AVEC LES PHÉNOMÈNES PHYSIQUES ET CHIMIQUES.

CHAPITRE Ier. De la mesure des espaces capillaires. — CHAPITRE II. Pouvoir absorbant des corps poreux et non poreux. — CHAPITRE III. De l'endosmose et de l'exosmose. — CHAPITRE IV. De l'écoulement des liquides au travers des cloisons poreuses organiques ou non organiques, sous une pression donnée, et de son influence sur les phénomènes d'endosmose.

LIVRE IV. — DES ACTIONS CHIMIQUES PRODUITES DANS LES ESPACES CAPILLAIRES PAR LE CONCOURS DES FORCES CHIMIQUES ET PHYSIQUES.

CHAPITRE Ier. Des réductions métalliques. — CHAPITRE II. Formation des amalgames. — CHAPITRE III. Des actions chimiques, autres que les réductions métalliques, produites dans les espaces capillaires. — CHAPITRE IV. Des produits formés avec le concours de l'électricité. — CHAPITRE V. De la dynamique chimique dans ses rapports avec les forces électrocapillaires.

LIVRE V. — ÉLECTROPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE.

CHAPITRE Ier. Des courants électrocapillaires dans les végétaux. — CHAPITRE II. De la température des végétaux. — CHAPITRE III. Action physiologique de l'électricité sur les végétaux. — CHAPITRE IV. Décoloration des fleurs et de divers tissus végétaux par les décharges électriques et la chaleur. — CHAPITRE V. Action chimique de l'électricité sur les matières organiques végétales.

LIVRE VI. — ÉLECTROPHYSIOLOGIE ANIMALE.

CHAPITRE Ier. De l'organisation et de la composition des muscles, des nerfs et des os. — CHAPITRE II. Des courants électriques observés dans les tissus des animaux. — CHAPITRE III. — De la circulation du sang et de la force électromotrice au contact des deux espèces de sang. — CHAPITRE IV. De la température de l'homme et des animaux. — CHAPITRE V. De la respiration et de la nutrition des tissus. — CHAPITRE VI. Emploi de l'électricité en médecine. — CHAPITRE VII. Des poissons électriques.

LIVRE VII. — DE L'ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE ET DU MAGNÉTISME TERRESTRE.

CHAPITRE Ier. De l'électricité atmosphérique et des opinions émises sur sa production. — CHAPITRE II. État calorifique de la terre. — CHAPITRE III. De la constitution du soleil. — CHAPITRE IV. De l'origine céleste de l'électricité atmosphérique. — CHAPITRE V. Du magnétisme terrestre.

LIVRE VIII. DE QUELQUES PHÉNOMÈNES ATMOSPHÉRIQUES ET TERRESTRES DANS LESQUELS INTERVIENNENT LA CHALEUR ET L'ÉLECTRICITÉ.

CHAPITRE Ier. De la température de l'air et de ses variations. — CHAPITRE II. Des pluies. — CHAPITRE III. Des orages. — CHAPITRE IV. Des climats. — CHAPITRE V. Des actions lentes de la terre. — CONCLUSIONS.

Traité d'analyse zoochimique, qualitative et quantitative, du professeur Gorup-Besanez; traduit sur la troisième édition allemande et considérablement augmenté; par M. le docteur L. Gautier, professeur au collége de Melle (Deux-Sèvres). — 1 vol. in-8°, avec 128 figures. Prix : 12 fr. 50. — Paris, chez MM. C. Reinwald et Comp., éditeurs. 1875.

L'infatigable docteur L. Gautier, qui s'est imposé l'honorable et utile mission de mettre à la portée des lecteurs français une série d'ouvrages scientifiques allemands, d'un mérite et d'une valeur incontestables, vient de nouveau augmenter la liste de ces ouvrages par la traduction du *Traité d'analyse zoochimique,* du docteur Gorup-Besanez, professeur à l'Université d'Erlangen.

Ce Traité constitue un guide pratique pour les recherches physiologiques et cliniques, et se divise en deux parties. La première, la partie générale, renferme une description exacte des propriétés et des réactions des combinaisons minérales et organiques qui se rencontrent dans l'organisme animal, avec indication de la marche à suivre pour les séparer, les caractériser et les doser. La deuxième partie, plus spéciale, comprend l'analyse qualitative et quantitative de l'urine, du lait, du sang et des liquides séreux, des sucs digestifs (bile, salive, suc gastrique, suc pancréatique, etc.), des tissus (os, dents, chair, etc), et des organes glandulaires, des concrétions et calculs; enfin, l'analyse de la cendre des substances animales. Partout, les applications de l'analyse zoochimique aux recherches pathologiques et chimico-légales ont été traitées avec des développements en rapport avec l'importance de ces questions.

Le docteur L. Gautier ne s'est pas contenté de traduire l'original allemand avec une scrupuleuse exactitude, mais, suivant sa louable habitude, il a enrichi l'édition française d'un nombre considérable de notions importantes dues à des travaux récents (nous citerons, comme exemples, le dosage de l'urée par l'azotite de mercure et par l'hypochlorite de soude, l'analyse des gaz du sang, etc.), et il a facilité l'intelligence du texte par l'adjonction de beaucoup de nouvelles et belles gravures représentant certains appareils nouveaux et les formes cristallines microscopiques de la plupart des éléments.

Le *Traité d'analyse zoochimique,* en comblant une lacune réelle de la librairie scientifique française, rendra de véritables services aux médecins, aux chimistes, aux pharmaciens et aux étudiants, et sera certainement accueilli avec une faveur proportionnée à son utilité, son opportunité et son mérite. Dr E. Kopp.

Traité élémentaire de minéralogie; par M. F. Pisani. — Volume grand in-12, de 408 pages, avec 184 figures dans le texte. — Prix : 8 francs. — Chez M. G. Masson, rue de l'École-de-Médecine, 17.

A une époque où les ouvrages en tout genre se multiplient outre mesure, il importe de signaler ceux qui ont réellement de la valeur, surtout lorsque ces ouvrages concernent les applications de la science. C'est à ce titre que nous annonçons à nos lecteurs un livre ayant pour titre : *Traité élémentaire de minéralogie.*

L'auteur, M. Pisani, appartient au monde savant; c'est, ainsi que le savent nos lecteurs, un chimiste distingué et un minéralogiste très-habile. Son livre renferme en 400 pages toutes les questions qui concernent l'étude des minéraux; la cristallographie y est exposée d'une manière excessivement lucide, et un grand nombre de figures, parfaitement exécutées, viennent aider à l'intelligence d'un texte clair et précis. Les étymologies de tous les minéraux se trouvent dans le cours de l'ouvrage, qui est terminé par une table alphabétique contenant plus de 2,000 noms, avec leurs significations anglaises et allemandes. Cette dernière partie n'est pas la moins intéressante, car dans une science où la mémoire a for t faire, une pareille table est de la plus grande utilité. Avec cette publication, très-complète sous tous les rapports, il est facile de caractériser tous les échantillons qu'on peut avoir sous la main, aucune difficulté sérieuse ne pouvant arrêter celui qui veut se donner la peine d'étudier avec soin.

Leçons de chimie élémentaire, appliquée aux arts industriels ; par M. J. GIRARDIN, recteur honoraire, membre correspondant de l'Institut, directeur de l'École supérieure des sciences de Rouen, etc., etc. — 5 vol. in-8°, ainsi divisés, et qui peuvent s'acheter séparément.

1er volume. — Métalloïdes, avec 331 figures : 8 francs.
2e — — Métaux, avec 393 figures : 11 francs.
3e — — Principes immédiats et industries qui s'y rattachent, avec 353 figures : 10 francs.
4e volume. — Matières textiles et matières tinctoriales, avec 212 figures et 47 échantillons, plus une planche en couleur : 13 francs.
5e volume. — Matières animales et fonctions organiques, avec figures : 8 francs.

Le 4e volume, le plus important pour la teinture et les imprimeurs sur étoffes, a paru depuis quelques mois ; le dernier volume, qui clôt l'ouvrage, paraîtra sous peu. — Chez GEORGES MASSON, éditeur-libraire de l'Académie de médecine et de la Société chimique, place de l'Ecole-de-Médecine, 17.

Lettres physiologiques de CARL VOGT, professeur à l'Académie de Genève. — Première édition française de l'auteur. — 1 vol. in-8°, de 754 pages (1875), avec 110 gravures sur bois intercalées dans le texte. — Prix, cartonné toile, 12 fr. 50. — Chez C. REINWALD, éditeur, rue des Saints-Pères, 15, Paris.

Librairie RENOUARD, HENRI LOONÈS, successeur, 6, rue de Tournon.

L'art dans la parure et dans le vêtement ; par M. CHARLES BLANC, membre de l'Institut. — 1 fort vol. in-8°, cavalier, sur beau papier teinté, orné de nombreuses figures, dont 2 en couleur hors texte. — Prix : 10 francs.

Histoire des éventails, chez tous les peuples et à toutes les époques. — Ouvrage illustré de 50 gravures et suivi de notices sur l'écaille, la nacre et l'ivoire ; par M. S. BLONDEL. — 1 vol. in-8°, cavalier vélin, avec de nombreuses figures dans le texte. — Prix : 10 francs.

Librairie F. SAVY, 24, rue Hautefeuille.

Précis d'analyse qualitative, inorganique et organique ; par M. le docteur A. CLASSEN. Traduit de l'allemand par MM. FRANCKEN et LEBRUN. — Paris, 1875. 1 vol. in-8°, de 200 pages. — Prix : 4 francs.

Librairie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55, Paris.

Traité de chimie générale, élémentaire ; par M. A. CAHOURS, membre de l'Académie des sciences. — *Chimie organique.* Leçons professées à l'École polytechnique. — Troisième édition. Tome troisième et dernier. — 1 vol. in-12, de 474 pages. — Prix : 6 fr. L'ouvrage est complet aujourd'hui. — Prix : 15 francs.

Essai sur les piles ; par M. A. CALLAUD. Ouvrage couronné par la Société des sciences de Lille, 2e édition. — 1 vol. in-18, jésus, avec figures. — Prix : 2 fr. 50.

Des névroses menstruelles, ou la menstruation dans ses rapports avec les maladies nerveuses et mentales ; par M. le docteur P. BERTHIER. — 1 vol. in-8°. 5 francs.

Des névroses diathésiques, ou les maladies nerveuses dans leurs rapports avec le rhumatisme, la goutte, les dartres, la syphilis, le cancer, la scrofule, etc. ; par M. le docteur P. BERTHIER. — 1 vol. in-8°. 5 francs.

Ces deux ouvrages se trouvent chez M. ADRIEN DELAHAYE, libraire-éditeur, place de l'École-de-Médecine.

Éléments d'urologie, ou Analyse des urines, des dépôts et calculs urinaires ; par M. A. RABUTEAU, docteur en médecine, licencié ès sciences, etc., etc. — Ouvrage contenant 35 gravures intercalées dans le texte. — Prix : 4 francs. — Librairie LAUWEREYNS, rue Casimir-Delavigne, 2, à Paris.

Produits spéciaux du Dr Quesneville

ACIDE SALICYLIQUE PUR

De H. KOLBE

L'Acide salicylique, grâce à ses propriétés éminemment antiseptiques, a été employé à des usages différents, soit comme médicament, soit comme agent de conservation, de purification et de désinfection, partout où l'on s'est proposé d'éloigner ou de détruire des organismes infiniment petits. Si le phénol (acide phénique) produit en général les mêmes effets, l'Acide salicylique est aussi énergique et il ne présente pas les mêmes inconvénients. L'Acide salicylique est absolument inodore, il n'est pas corrosif, n'est pas nuisible à la santé, n'est pas vénéneux, sa saveur est douce, il se présente sous la forme d'une poudre blanche, commode pour certains emplois.

L'Acide salicylique se dissout dans 300 parties d'eau à la température ordinaire et dans 4 parties d'alcool; il se dissout également dans 50 parties d'huile chaude et de glycérine chaude d'où il ne se sépare pas. Le vin le dissout en proportion variable.

Emploi de l'Acide salicylique comme médicament :

A. *A l'extérieur* : Il s'emploie sur les blessures en suppuration, les surfaces cancéreuses, les plaies résultant de brûlures, etc. :

1° On prépare des bandages et on imprégne de la ouate avec de la poudre d'Acide salicylique étendu de poudres inertes ;

2° On en fait des lavages et on en imbibe des compresses avec une solution d'Acide salicylique au $\frac{1}{500}$ ou $\frac{1}{600}$;

3° On saupoudre avec un mélange très-intime d'Acide salicylique et d'amidon, en différentes proportions, selon le degré de la suppuration, pour les surfaces brûlées, après ouverture des ampoules ;

4° On peut en préparer un onguent de la sorte : Dissoudre 1,5 d'Acide salicylique dans 3,0 d'alcool et mélanger avec 15,0 d'axonge ; ou plus simplement : dissoudre l'Acide salicylique dans la glycérine à chaud et ajouter de la graisse pour former onguent ;

5° Préparer avec le même Acide salicylique l'eau et la poudre dentifrice.

B. *A l'intérieur :* Dans la diphthérie, la toux, les catarrhes, les affections du pharynx. En gargarismes.

Aux enfants qui ne sont pas capables de se gargariser, donner de 0 gr. 15 à 0 gr. 30 d'Acide salicylique pur, de deux heures en deux heures ou de trois heures en trois heures, dans une cuillère d'enfant pleine de vin, de thé chaud ou d'eau chaude simplement ; pour les enfants plus grands employer en outre, à fréquentes reprises, un gargarisme préparé ainsi : 1,5 d'Acide salicylique dissous dans 15,0 d'alcool et 150,0 d'eau distillée. On a constaté qu'en temps d'épidémie (rougeole, fièvre scarlatine, variole, diphthérie), il est utile d'administrer une ou deux fois par jour la solution précédente d'Acide salicylique dans du vin, comme prophylactique ; dans les maladies de l'estomac, le catarrhe stomacal chronique, l'absence d'appétit, la décomposition du contenu des intestins, le carcinome du pylore, on peut administrer deux et trois fois par jour 0 gr. 3-0 gr. 5 d'Acide salicylique en solution ou même quantité de l'émulsion suivante : Acide salicylique 1 gramme, huile d'amandes douces 20 grammes, gomme arabique 10 grammes ; ajouter sirop d'amandes 25 grammes, eau de fleur d'oranger 45 grammes.

Voici pour les usages en médecine les principaux emplois de l'Acide salicylique ; nous tenons du reste les lecteurs du *Moniteur scientifique* au courant de tout ce qui se publie sur ce nouveau produit qui promet de rendre plus d'un service aux médecins.

Nous n'avons pas jusqu'ici fait de préparations spéciales avec ce médicament, nous nous contentons de l'offrir aux médecins et aux pharmaciens à l'état de pureté et tel que nous le recevons du fabricant que M. Kolbe a choisi pour le préparer.

Le prix des flacons d'Acide salicylique pur est de 3 francs, *prix net* ; c'est avec cet Acide que les pharmaciens pourront préparer eux-mêmes toutes les formules que leur prescriront les médecins.

Dr QUESNEVILLE,

Rue de Buci, 12, Paris.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

52904 Paris. — Typographie de Vves RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE. 385

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

401e Livraison. MAI. Année 1875.

SOMMAIRE.

Pages

Synthèse des dérivés de l'anthraquinone au moyen de l'acide phtalique et des dérivés de la benzine; par MM. Adolphe Bæyer et Henrich Caro.... 387
Sur les amides de la diazobenzine; par MM. Ad. Bæyer et C. Jæger...... 393
Sur l'histoire de l'éosine; par M. Ad. Bæyer.... 395
Sur le dioxyquinone du chrysène. Chrysezarine; par M. A. Claus... 396
Faits pour servir à l'histoire du goudron de hêtre; par M. A.-W. Hofmann.... 397
Sur le cœrulignone; par M. A.-W. Hofmann.... 399
Action de l'acide sulfurique concentré sur le cœrulignone et l'hydrocœrulignone; par M. E. Fischer.... 399
Notice sur le camphre des cubèbes; par MM. Ed. Schær et G. Wyss..... 401
Méthode de dosage du soufre, d'une application générale; par M. A. Sauer.... 404
Comptes-rendus des progrès chimiques; par M. Alfred Naquet......... 407

Sur l'acide paramidocrésylsulfureux; par M. Van Pechmann. — Production d'une substance analogue à l'albumine commune au moyen de la fibrine; par M. A. Gautier. — Action de l'oxygène électrolytique sur l'alcool vinique; par M. A. Renard. — Même action sur l'alcool méthylique; par le même. — Action du sulfure de carbone sur les hydrates de calcium, de baryum, de magnésium et de zinc; par M. Walker. — Sur l'iodure d'éthylène; par M. Gustavson. — Éthers du glycol propylénique normal; par M. E. Reboul. — Recherches sur l'acide trichloracétique et les trichloracétates; par M. A. de Clermont. — Action du chloroforme sur l'éther sodo-acétique; par MM. Oppenheim et S. Pfaff. — Recherches sur la mannite; par M. L. Vignon. — — Recherches sur la diffusion simultanée de certains sels; par M. C. Marignac..... 407

Académie des sciences.... 423

SÉANCE DU 15 MARS. — Annonce de la *France trimestrielle* pour le mercredi 7 avril. — Sur les alliages de platine et de fer; par M. H. Sainte-Claire Deville. — Espèces minérales de la source de Bourbonne-les-Bains; par M. Daubrée. — Sur un mode particulier d'excrétion de la gomme arabique; par M. Ch. Martins. — Rapport pour prévenir l'invasion en France des doryphores; par M. Milne-Edwards. — Étude micrographique de la fabrication du papier; par M. Aimé Girard. — Action du sulfate d'ammoniaque dans la culture de la betterave; par M. P. Lagrange. — Minéraux trouvés à Santorin; par M. Fouqué. — De l'amylogine ou amidon soluble; par M. A. Bondonneau. — Sur l'absorption de l'ammoniaque de l'air par la terre volca-

Pages

nique de la solfatare de Pouzzoles; par M. de Luca. — Réponse de M. Gayon à M. Béchamp. — Sur les effets de la ligature du canal cholédoque; par MM. Feltz et Ritter. — Observations sur les mœurs de l'*heloderma horridum*; par M. Bocourt, etc., etc... 423

SÉANCE DU 22 MARS. — Élection de M. Boileau comme correspondant dans la section de mécanique. — M. Bouquet de la Grye rend compte de sa mission pour observer le passage de Vénus. — De la quantité d'oxygène que peut absorber le sang aux diverses pressions barométriques; par M. P. Bert. — La découverte de l'Australie par les Portugais. — Sur la température relative des diverses régions du soleil; par M. Langley, etc., etc. 428

SÉANCE DU 29 MARS. — Observations de température; par MM. Becquerel. — Recherches sur les betteraves à sucre; par MM. Fremy et Dehérain. — Un nouveau mémoire *classique* de M. Boussingault. — Élection de M. Joly (de Toulouse), comme correspondant dans la section d'anatomie et de zoologie. — Sur la dissolution de l'hydrogène dans les métaux; par MM. Troost et Hautefeuille. — De l'essai des étamages contenant du plomb, à l'aide de l'iodure de potassium; par M. Fordos. — Influence des racines de végétaux vivants sur la putréfaction; par M. Jeannel. — Sur les puits naturels du calcaire grossier; par M. S. Meunier. — M. Decharme. — Succès de l'ascension des 23 et 24 mars. — Document sur Salomon de Caus, etc., etc. 429

SÉANCE DU 5 AVRIL. — Documents pour servir à l'histoire de la glycosine, ou M. Andral relisant sa profession de foi d'il y a vingt-cinq ans. — Les malades du docteur Bouchardat guérissent. — Formation de l'acide iodique dans les flammes iodées; par M. G. Salet. — Procédés de dessalement des terrains salés; par M. A. Joannon. — Sur les fontes manganésifères; par MM. Troost et Hautefeuille, etc., etc.... 434

SÉANCE DU 12 AVRIL. — Comparaison des premières observations du passage de Vénus; par M. Puiseux. — Élection du général Sabine comme correspondant. — Sur un nouveau corps qu'on trouve dans l'urine, après l'ingestion de l'hydrate de chloral; par MM. Musculus et de Mermé. — M. Bobierre adresse une note sur son *cherche-plomb*. — Conservation des bois; par M. Pétion. — Étude calorimétrique sur les carbures de fer et de manganèse; par MM. Troost et Hautefeuille. — Dosage de l'acide carbonique de l'air à bord du ballon le *Zénith*; par M. G. Tissandier. — Un mot sur la catastrophe du *Zénith*, le 15 avril dernier. — Les candidats pour la section de géométrie, etc., etc. 436

De l'analyse quantitative du cinabre; par M. F. Gramp. 439

De la fermentation et de la putréfaction, considérées au point de vue de la physiologie; par M. Ch. Blondeau. 440

Application du chrome à l'impression des tissus; par M. A. Schultz. 452

Leçons sur la fabrication de la bière, considérée au point de vue chimique (suite); par M. le docteur J. Graham. 462

Les produits chimiques à l'Exposition universelle de Vienne; par M. E. Kopp (suite). Section V. 472

Variétés. 478

Méthode et table pour les essais polarimétriques des jus de betteraves; par M. E. Parrot. — Le mycélium de défécation dans les sucreries; par le même. — Combinaisons de la sarcosine et de la guanidine. — Sur l'acide sarcosurique. — Sur l'acidité du suc gastrique. 478

Rapports des commissaires français à l'Exposition universelle de Vienne. 478

Publications nouvelles. 479

SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS DE L'ANTHRAQUINONE

AU MOYEN

DE L'ACIDE PHTALIQUE ET DES DÉRIVÉS DE LA BENZINE.

Par MM. Adolf Bæyer et Heinrich Caro.

(Première communication : 4 juillet 1874.)

La synthèse des dérivés de l'anthracène a été faite si souvent dans ces derniers temps que l'on ne peut plus être surpris de la découverte de nouveaux moyens permettant d'atteindre ce but. Cependant, les recherches suivantes présentent encore un certain intérêt en ce sens qu'elles élèvent au rang de réaction générale un fait isolé observé par M. Grimm et l'un de nous (1), la production de la quinizarine au moyen de l'hydroquinone et de l'acide phtalique, et permettent ainsi d'étudier la constitution des dérivés de l'anthraquinone d'une façon plus approfondie qu'on ne l'avait fait jusqu'à présent.

L'acide phtalique, ainsi que nous l'avons indiqué ailleurs, agit de deux manières sur les phénols : ou bien une molécule d'acide se combine avec deux molécules de phénol pour former une phtaléine, ou bien une molécule d'acide se combine avec une de phénol pour former un dérivé d'anthraquinone.

Ces deux réactions n'avaient été observées que dans le cas de l'hydroquinone, tandis qu'on ne connaissait que les phtaléines des autres phénols ; aujourd'hui, la formation d'un anthraquinone a été établie en outre dans le cas du phénol et dans celui de la pyrocatéchine. Les conditions dans lesquelles se produisent ces phénomènes sont les suivantes : il faut opérer à une température élevée avec ou sans l'emploi d'agents déshydratants ; en modérant l'action de ces agents, on obtient des phtaléines ; en l'activant, on obtient des anthraquinones. Les phénols se divisent donc en deux classes, suivant la façon dont ils se comportent ; l'acide pyrogallique et la résorcine donnent des phtaléines, sans que l'on ait besoin d'employer l'acide sulfurique ; mais on n'a pas encore réussi à les transformer en anthraquinones ; le phénol, l'hydroquinone et la pyrocatéchine n'agissent, au contraire, sur l'acide phtalique qu'après addition d'acide sulfurique ; mais alors ils donnent naissance, suivant les circonstances, soit à des phtaléines, soit à des anthraquinones.

I. — Acide phtalique et phénol.

Lorsqu'on chauffe doucement du phénol avec de l'anhydride phtalique et de l'acide sulfurique concentré, le liquide se colore en jaune rouge et il se forme de la phtaléine phénique qui, par addition d'une quantité suffisante d'acide sulfurique, se convertit sans changement de couleur en phtaléine d'acide sulfophénique. Vient-on à chauffer davantage, la coloration disparaît et fait place à une teinte rouge foncé, puis jaune brun, d'autant plus prononcée que la durée de l'action est plus grande et que la température est plus élevée. Une addition d'eau précipite du liquide des flocons jaunes ou brunâtres qui, après avoir été lavés avec de l'eau, se comportent d'une façon analogue au monooxyanthraquinone. La formation de la phtaléine phénique est sans importance pour cette réaction, car le phénol ajouté à un mélange assez chaud d'acide phtalique et d'acide sulfurique donne naissance au même produit final, sans passer par la phtaléine. Comme, d'ailleurs, l'acide sulfophénique, l'acide disulfophénique et l'oxysulfobenzine donnent le même résultat, on peut admettre que la phtaléine phénique, chauffée avec de l'acide sulfurique, se décompose en acide phtalique et en un dérivé sulfoconjugué du phénol, et qu'à une température plus élevée, le radical sulfurique est remplacé peu à peu par l'acide phtalique et il se forme de l'oxyanthraquinone. Ces réactions s'expriment par les égalités suivantes :

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 506.

$$C^8H^4O^3 + 2C^6H^6O = C^{20}H^{14}O^4 + H^2O,$$
$$C^{20}H^{14}O^4 + 4SO^4H^2 = C^8H^4O^3 + 2C^6H^6S^2O^7 + 3H^2O,$$
$$C^8H^4O^3 + C^6H^6S^2O^7 + H^2O = C^{14}H^8O^3 + 2SO^4H^2.$$

L'anisol chauffé avec l'acide sulfurique et l'acide phtalique se comporte comme le phénol, le groupe méthoxyle se convertit en hydroxyle.

L'acide anisique lui-même donne de l'oxyanthraquinone avec élimination de l'acide carbonique et du groupe CH^2.

La formation de l'oxyanthraquinone au moyen de l'acide salicylique est moins remarquable, car on sait que, sous l'influence de l'acide sulfurique agissant à chaud, l'acide salicylique se décompose très-facilement en phénol et en acide carbonique.

Nous devons cependant signaler que la réaction est plus nette que dans le cas du phénol, surtout quand on opère sur de petites quantités de matière.

Il est donc possible, d'après cela, d'obtenir des dérivés d'anthraquinone au moyen des trois acides oxybenzoïques isomères ; seulement l'acide salicylique et l'acide paroxybenzoïque exigent l'intervention de l'acide phtalique, tandis que, d'après Barth, l'acide oxybenzoïque seul donne déjà de l'anthraflavone :

$$\underbrace{C^7H^6O^3}_{\text{Acide salicylique ou paroxybenzoïque.}} + C^8H^4O^3 = \underbrace{C^{14}H^8O^3}_{\text{Oxyanthraquinone.}} \quad CO^2 + H^2O$$

$$\underbrace{2C^7H^6O^3}_{\text{Acide oxybenzoïque.}} = \underbrace{C^{14}H^8O^4}_{\text{Anthraflavone.}} + 2H^2O$$

L'oxyanthraquinone obtenu au moyen du phénol n'est pas un composé unique, c'est un mélange de deux isomères en proportions variables. On le reconnaît immédiatement à la manière dont se comporte ce corps en présence de l'ammoniaque étendue et de l'eau de baryte. Une portion du mélange se dissout aisément dans ces deux réactifs en leur communiquant une teinte jaune rouge, l'autre portion est presque insoluble dans l'ammoniaque et donne avec l'eau de baryte une laque rouge foncé. Le premier de ces corps est l'oxyanthraquinone, déjà connu ; le second est un nouveau composé isomère, l'érythroxyanthraquinone.

OXYANTHRAQUINONE.

Pour préparer l'oxyanthraquinone au moyen du mélange des deux isomères, nous avons fait bouillir le produit brut à plusieurs reprises avec de l'ammoniaque étendue, puis nous avons additionné d'acide chlorhydrique la liqueur filtrée rouge foncé ; il s'est formé un précipité jaune que nous avons lavé et fait bouillir plusieurs fois avec du carbonate de baryte et beaucoup d'eau. La liqueur filtrée, rouge jaune foncé, abandonnée à elle-même à l'abri du contact de l'air, laissa déposer des aiguilles jaunes composées en grande partie d'érythroxyanthraquinone; la liqueur-mère, séparée de ces aiguilles par filtration, fut additionnée d'acide chlorhydrique; on obtint alors un précipité jaune, gélatineux, qui devint plus compact par l'ébullition et que l'on put faire cristalliser dans l'alcool. Par le refroidissement de la solution alcoolique, on obtint une quantité relativement faible d'aiguilles isolées et de lamelles d'une belle couleur de soufre ; desséchés à 120 degrés, ces cristaux donnèrent à l'analyse les résultats suivants :

	$C^{14}H^8O^3$ Calculé.	Trouvé.
C	75	75.2
H	3.6	3.8

En outre, leurs propriétés s'accordent de tous points avec celles de l'oxyanthraquinone de Græbe et Liebermann.

ERYTHROXYANTHRAQUINONE.

La portion insoluble dans l'ammoniaque fut dissoute dans l'alcool chaud et la solution additionnée d'eau de baryte. Il se forma un précipité rouge foncé qui, après lavage, fut traité par l'acide chlorhydrique; le précipité jaune ainsi obtenu fut mis à cristalliser dans l'alcool

bouillant. Par refroidissement, la liqueur se remplit d'aiguilles rouge jaunâtre, enchevêtrées sous forme de dendrites, qui, après dessiccation, présentaient un beau reflet rouge d'or. Cette substance est isomère de l'oxyanthraquinone, comme le montrent les résultats suivants :

$C^{14}H^{8}O^{3}$

	Calculé.	Trouvé.		
C	75	74.7	74.2	73.8
H	3,6	3.7	3.7	3.7

Si la proportion de carbone est trop faible dans les deux dernières analyses, cela tient sans doute à ce que la substance se volatilise très-aisément et est très-difficile à brûler complétement ; il ne peut d'ailleurs y avoir aucun doute sur l'exactitude de la formule, car le dioxyanthraquinone n'exige que 70 pour 100 de carbone.

Les propriétés de ces deux oxyanthraquinones diffèrent sous bien des rapports, comme on pourra le voir par la comparaison suivante :

ERYTHROXYANTHRAQUINONE.	OXYANTHRAQUINONE.
Cristallise de sa solution alcoolique en aiguilles orangées, groupées ensemble ; est plus soluble dans l'alcool à chaud qu'à froid.	Cristallise de sa solution alcoolique en aiguilles ou lamelles isolées d'une couleur jaune de soufre pur ; n'est pas plus soluble dans l'alcool à chaud qu'à froid.
Fond entre 173 et 180 degrés ; commence à se volatiliser dès 150 degrés et se sublime en longues aiguilles rouge jaunâtre, de la couleur des plus fins cristaux d'alizarine sublimée. Lorsqu'on le chauffe rapidement dans un tube à essai, il se sublime sous forme de gouttes huileuses.	Fond entre 268 et 271 degrés, se sublime beaucoup plus difficilement que son isomère en lamelles jaunes, aussi bien à une douce chaleur que lorsqu'on le chauffe rapidement dans un tube.
Facilement soluble, avec une coloration rouge jaune, dans une solution étendue de soude caustique.	*Ibidem.*
Presque insoluble dans l'ammoniaque étendue, très-légèrement soluble dans l'ammoniaque concentrée, qu'il colore en rouge.	Facilement soluble dans l'ammoniaque ; coloration jaune rougeâtre.
Donne avec l'eau de chaux ou de baryte une laque rouge foncé, presque insoluble dans l'eau et décomposable par l'acide carbonique ; ne décompose pas le carbonate de baryte par l'ébullition avec de l'eau.	Se dissout aisément dans l'eau de chaux ou de baryte ; dissout le carbonate de baryte par l'ébullition avec de l'eau.
Ne forme pas de composé coloré avec l'alumine.	*Ibidem.*
Soluble dans l'alcool et l'éther, avec une teinte jaune ; dans l'acide sulfurique concentré, avec une teinte rouge jaunâtre.	*Ibidem.*
Le spectre d'absorption de la solution alcaline n'offre rien de particulier ; celui de la solution sulfurique présente, au contraire, une bande.	Les spectres d'absorption des solutions acides ou alcalines ne présentent aucune bande.

M. le professeur Kundt, qui a eu l'obligeance de déterminer les propriétés optiques de ces deux corps en solution dans l'acide sulfurique, nous communique à ce sujet les résultats suivants :

Spectroscope de Steinheil ; la ligne du sodium correspond au degré 172 de l'échelle.

ERYTHROXYANTHRAQUINONE.	OXYANTHRAQUINONE.
Solution de concentration moyenne.	*Solution de concentration moyenne.*
La partie bleue du spectre est totalement absorbée. La limite de l'absorption est assez tranchée et correspond au degré 192. On observe en outre une bande étroite, mate, mais nette dans le vert, correspondant à 185 degrés.	La partie bleue du spectre est totalement absorbée. Limite de l'absorption vers 192 degrés, mais pas aussi nette. Aucune bande.
Solution très-étendue.	*Solution très-étendue.*
Il passe encore du bleu ; le maximum d'absorption est vers 210 degrés.	La partie bleue externe du spectre n'est pas absorbée ; maximum de l'absorption vers 120 degrés.

L'érythroxyanthraquinone peut donc être distinguée de son isomère par une bande d'absorption que donne la solution sulfurique.

La propriété que possède l'érythroxyanthraquinone de donner des laques avec la chaux et la baryte le rapproche de l'alizarine beaucoup plus que l'oxyanthraquinone ; la position des hydroxyles de ces deux corps correspond d'ailleurs à la position des hydroxyles de l'alizarine. Fondus avec la potasse, ils donnent en effet tous les deux de l'alizarine ; seulement, la réaction se fait moins facilement dans le cas de l'érythroxyanthraquinone. Les alizarines ainsi obtenues sont identiques au point de vue de leurs propriétés optiques.

II. — Acide phtalique et pyrocatéchine.

Si l'on mélange de la pyrocatéchine avec de l'acide sulfurique et de l'anhydride phtalique, et que l'on chauffe légèrement, la masse prend une belle couleur rose et donne, lorsqu'on l'étend d'eau un liquide incolore devenant bleu sous l'influence de la potasse. Il se produit évidemment dans ce cas la phtaléine de la pyrocatéchine et il est intéressant d'étudier à fond ce produit.

Si l'on élève la température jusqu'à 140 degrés, le mélange des trois substances se colore en brun, et, au bout de quelque temps, l'eau en précipite une masse brun noirâtre qui, après avoir été lavée à l'eau, se dissout en partie dans l'alcool. Le résidu de l'évaporation de cette solution alcoolique donne par la sublimation de l'alizarine. Cette alizarine colore le coton mordancé d'une façon analogue à la variété d'alizarine artificielle que l'on connaît sous le nom d'alizarine pour le rouge. Le rouge est fortement jaunâtre et le violet pâle, tandis que l'alizarine naturelle et l'*alizarine artificielle pour le violet* donnent un rouge bleuâtre et un beau bleu violet.

M. le professeur Kundt, qui a étudié les raies d'absorption de ces quatre espèces d'alizarine en solution dans la potasse alcoolique, a trouvé que les bandes d'absorption sont identiques et il attribue les différences obtenues dans la teinture à la présence d'une matière colorante jaune. Jusqu'à preuve du contraire, on doit admettre qu'il n'y a qu'une alizarine et que cette alizarine est un dérivé de la pyrocatéchine.

Le guajakol se comporte vis-à-vis de l'acide phtalique et de l'acide sulfurique comme la pyrocatéchine ; l'acide protocatéchique fournit des traces d'alizarine, tandis que la majeure partie de la substance subit une autre décomposition.

III. — Acide phtalique et hydroquinone.

Aux observations de Grimm, il faut ajouter que tous les corps qui, lorsqu'on les chauffe avec l'acide sulfurique, donnent naissance à de l'hydroquinone ou à des dérivés sulfuriques de ce composé, peuvent aussi produire de la quinizarine. C'est ainsi que se comporte, par exemple, l'acide quinique, qui, chauffé avec l'acide sulfurique, donne de l'acide α-hydroquinobisulfonique ; citons aussi le thiocronate de potasse qui produit de l'acide β-hydroquinobisulfonique de Græbe. Les dérivés sulfoconjugués eux-mêmes conduisent naturellement au même résultat. Il est remarquable que les deux acides hydroquinobisulfoniques isomères produisent la même quinizarine. Si on voulait admettre que l'acide phtalique déplace les deux radicaux sulfuriques, il faudrait en conclure que l'un des deux acides isomères se transforme en l'autre lorsqu'on le chauffe avec l'acide sulfurique.

La quinizarine ne se comporte pas comme l'alizarine à l'égard des mordants de fer et d'alumine ; elle ne les colore que difficilement et produit des teintes différentes. Les mordants d'alumine se colorent en rose bleuâtre, ceux de fer en gris d'ardoise, et le mélange des deux (mordant puce) prend une teinte violette assez vive, qui cependant n'égale pas en beauté le violet d'alizarine.

IV. — Acide phtalique et autres dérivés de la benzine.

L'acide phtalique semble donner lieu à une formation d'anthraquinone avec d'autres corps de la série de la benzine qui n'appartiennent pas au groupe phénylique. Ainsi, en chauffant l'acide phtalique avec l'acide sulfurique et l'acide chlorobenzosulfurique, on obtient un produit analogue à l'anthraquinone. Ces recherches n'ont pas été poussées plus loin.

V. — Considérations théoriques.

D'après les observations que nous venons de rapporter, on a jusqu'à présent obtenu au moyen de l'acide phtalique et des phénols quatre dérivés de l'anthraquinone :

$$C^8H^4O^3 + \underbrace{C^6H^6O}_{\text{Phénol.}} = \underbrace{C^{14}H^8O^3}_{\text{Oxyanthraquinone.}} + H^2O$$

$$C^8H^4O^3 + \underbrace{C^6H^6O}_{\text{Phénol.}} = \underbrace{C^{14}H^8O^3}_{\text{Erythroxyanthraquinone.}} + H^2O$$

$$C^8H^4O^3 + \underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Pyrocatéchine.}} = \underbrace{C^{14}H^8O^4}_{\text{Alizarine.}} + H^2O$$

$$C^8H^4O^3 + \underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Hydroquinone.}} = \underbrace{C^{14}H^8O^4}_{\text{Quinizarine.}} + H^2O$$

Comme ces quatre corps correspondent au même anthracène, il faut que, dans tous les cas, l'acide phtalique soit placé de la même façon dans la molécule de la benzine, et il ne peut y avoir de différence que dans la position des groupes d'hydroxyle.

Pour les dérivés bi-hydroxylés, on peut affirmer avec certitude que les anthraquinones renferment les groupes d'hydroxyle dans la position relative dans laquelle ils se trouvent dans les phénols. Ainsi les deux groupes HO occupent dans l'alizarine la même position que dans la pyrocatéchine, et dans la quinizarine la même position que dans l'hydroquinone. Enfin, les deux groupes d'hydroxyle doivent être réunis dans une seule molécule de benzine. Partant de là, on peut tirer des faits qui précèdent quelques conclusions sur la nature des anthraquinones hydroxylés.

Il reste encore sur la constitution de l'anthraquinone deux points à élucider : d'une part, la nature du groupe C^2O^2 qui relie entre eux les deux radicaux benzyliques; de l'autre, la position des 2 atomes de carbone dans l'un de ces radicaux, puisque, pour l'autre radical, la formation d'acide phtalique au moyen de l'alizarine et la synthèse de l'alizarine au moyen de l'acide phtalique ont établi suffisamment comment il est relié au groupe C^2O^2.

Nous n'avons pas à considérer le premier point de la question. En ce qui concerne le second, MM. Arno Behr et W. A. Van Dorp (1) ont constaté que les 2 atomes de carbone qui réunissent les deux radicaux benzyliques ne peuvent prendre dans l'un d'eux la position para. L'existence de deux oxyanthraquinones isomères en est une nouvelle preuve, car un para-dérivé ne peut fournir qu'un seul produit de monosubstitution, lorsque les deux substituants primitifs sont identiques, comme cela devait avoir lieu dans le cas présent.

On ne peut encore décider si le groupe C^2O^2 occupe la position 1 2 ou 1-3; cependant, la façon si nette dont l'anthraquinone donne naissance à de l'acide benzoïque, lorsqu'on le chauffe avec de la potasse caustique, serait en faveur de la position 1-2.

Pour ce qui est de la position des groupes OH, il faut remarquer les faits suivants :

1° Il y a deux monoxyanthraquinones isomères.

2° La pyrocatéchine et l'acide phtalique donnent de l'alizarine.

3° Les deux oxyanthraquinones fondus avec de la potasse donnent la même alizarine.

4° On ne connaît qu'une alizarine.

5° L'hydroquinone et l'acide phtalique donnent de la quinizarine.

Ces faits conduisent à des conséquences différentes, suivant que l'on assigne au groupe C^2O^2 la position 1-2 ou bien 1-3. Le tableau suivant présente les conclusions que l'on peut tirer des cinq propositions qui précèdent. Dans ce tableau, la position 1-2 correspond à la pyrocatéchine, la position 1-3 à l'hydroquinone.

C^2O^2 *occupant la position* 1-2.	C^2O^2 *occupant la position* 1-3.
Prop. 1. Les deux monoxyanthraquinones possibles sont connus.	Prop. 1. Deux des trois cas possibles sont connus.
Prop. 2 et 4. Des deux dérivés de la pyrocatéchine (alizarine) possibles, un seul est connu.	Prop. 2 et 4. Le seul cas possible est connu.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 16.

C^2O^2 *occupant la position* 1-2.

Prop. 3. L'un des oxyanthraquinones peut donner une alizarine, l'autre en peut fournir deux; de ces deux alizarines, on n'en a encore obtenu qu'une. Dans cette dernière, les groupes OH ne peuvent se trouver que dans la position 3-4 et non dans la position 4-5; un des deux oxyanthraquinones isomères doit en effet contenir l'hydroxyle dans la position 3 ou 6, ce qui ne peut correspondre dans l'alizarine à une position 4-5, à moins qu'il n'y ait un déplacement moléculaire.

Prop. 5. Le seul dérivé d'hydroquinone possible (quinizarine) est connu. La quinizarine ne peut être produite que par un seul oxyanthraquinone.

C^2O^2 *occupant la position* 1-3.

Prop. 3. Deux des trois oxyanthraquinones possibles peuvent fournir de l'alizarine.

Prop. 5. La seule quinizarine possible est connue; elle peut être produite par deux oxyanthraquinones isomères.

On voit par cet aperçu que la position des groupes OH dans l'alizarine et la quinizarine est bien déterminée, quelle que soit la position du groupe C^2O^2; de sorte que ce dernier point reste encore à élucider.

Nous nous réservons de poursuivre cette étude de l'action de l'acide phtalique sur les dérivés de la benzine et les corps analogues.

(Deuxième communication : 10 février 1875.)

VI. — Quinizarine.

On a vu dans notre première communication que tous les corps qui, chauffés avec de l'acide sulfurique, donnent des acides hydroquinosulfoniques, fournissent de la quinizarine lorsqu'on ajoute à ces acides de l'anhydride phtalique. C'est de cette façon que se comporte le chlorure de phénol bouillant à 218 degrés. Si l'on traite ce corps par l'acide phtalique et l'acide sulfurique, de la manière indiquée pour la préparation de la phtaléine phénique, il n'y a pas de réaction à une basse température; ce n'est qu'à 160° centigrades que l'action commence. Il se forme un corps incolore, insoluble dans la potasse caustique; c'est un anhydride chloré de phtaléine qui sera décrit ailleurs.

Si, au contraire, on chauffe ce mélange à 200 degrés dans les mêmes conditions que celles qui sont nécessaires à la formation de l'oxyanthraquinone au moyen du phénol, on obtient non pas l'anthraquinone chlorée correspondante, mais de la quinizarine, parce que le chlore se trouve remplacé par l'hydroxyle.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O + C^6H^4Cl(OH) = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}C^6H^2(OH)^2 + HCl.$$

Cette réaction est une nouvelle preuve de ce que le phénol chloré, bouillant à 218 degrés, correspond à l'hydroquinone et non pas à la résorcine, car il n'est pas douteux que, dans la quinizarine, les groupes OH n'occupent la même position que dans l'hydroquinone.

VII. — Purpurine.

Le remarquable procédé employé par de Lalande pour transformer l'alizarine en purpurine permet de transformer également la quinizarine en purpurine en chauffant le premier de ces corps vers 140 degrés avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique. La marche de la réaction est très-nette.

Cette expérience est décisive au point de vue de la constitution de la purpurine. Comme dans la quinizarine, les deux hydroxyles occupent la position 1-4, le troisième hydroxyle qui s'ajoute à la molécule pour former de la purpurine ne peut prendre qu'une position, de sorte que les trois groupes OH se trouvent dans la position 1-2-4. Cela s'accorde parfaitement avec la formation de la purpurine au moyen de l'alizarine. L'alizarine est, comme nous l'avons démontré dans la première communication, un dérivé de la pyrocatéchine (position 1-2); dans la purpurine qu'elle produit, les hydroxyles ne peuvent donc occuper que la position 1-2-3 ou 1-2-4.

SUR LES AMIDES DE LA DIAZOBENZINE.

Par MM. ADOLPHE BÆYER et C. JÆGER.

On sait que Kekulé a attribué à la diazoamidobenzine, de Griess, la formule $C^6H^5AzAzAzC^6H^5H$, d'après laquelle ce corps serait l'amide phénylé de la diazobenzine. Récemment, Griess (1) est revenu sur l'étude de ce corps et s'est appuyé sur quelques nouvelles expériences pour mettre en doute l'exactitude de cette formule. Il a proposé pour la remplacer la formule :

$$C^6H^4 = AzH = AzH = AzH.C^6H^4.$$

Nous avons eu l'occasion de faire quelques observations qui devraient décider la question en faveur de Kekulé, au moins au point de vue du rôle que joue l'aniline dans la formation de la diazoamidobenzine.

Par l'action de l'aniline sur un sel de diazobenzine, il se forme, d'après Kekulé, un amide phénylé :

$$C^6H^5AzAzOAzO^2 + 2C^6H^5AzH^2 = C^6H^5AzAzAzC^6H^5H + AzO^2OAzC^6H^5H^3.$$

On devait d'après cela s'attendre à ce que l'ammoniaque AzH^3 donnât naissance à l'amide lui-même :

$$C^6H^5AzAzOAzO^2 + 2AzH^3 = C^6H^5AzAzAzH^2 + AzO^2OAzH^4.$$

Mais Griess a montré que, dans ce cas, la réaction n'est pas aussi simple et qu'il se forme des produits complexes. Cette circonstance peut avoir contribué à faire douter de l'exactitude de la théorie de Kekulé, parce qu'on pouvait être enclin à attribuer au phényle de l'aniline un rôle particulier dans la formation de la diazobenzine. D'après nos recherches, il n'en est pas ainsi. Elles montrent, en effet, que l'on peut substituer au phényle des radicaux de la série grasse sans altérer d'une façon sensible le caractère des combinaisons.

La diméthylamine et l'éthylamine, par exemple, donnent avec un sel de diazobenzine des composés qui se comportent absolument comme la diazoamidobenzine et qui, par les décompositions les plus diverses, donnent toujours naissance aux mêmes bases. Comme dans la diméthylamine, 2 atomes d'hydrogène de l'ammoniaque sont remplacés par du méthyle. Il suit de là qu'il faut faire dériver du groupe AzH^2 les composés correspondants et considérer, par exemple, ainsi que le fait Kekulé, la diazoamidobenzine comme l'amide de la diazobenzine.

D'après cela, les équations qui représentent la formation de ces corps sont les suivantes :

$$C^6H^5AzAzOAzO^2 + 2Az(CH^3)^2H = C^6H^5AzAzAz(CH^3)^2 + AzO^2OAz(CH^3)^2H^2,$$

$$C^6H^5AzAzOAzO^2 + 2Az(C^2H^5)H^2 = C^6H^5AzAzAz(C^2H^5)H + AzO^2OAz(C^2H^5)H^3.$$

Nous proposons de donner à ces corps les noms de *diazobenzoldiméthylamide* et de *diazobenzoléthylamide*, et de substituer au nom de diazoamidobenzine celui de diazobenzolphénylamide.

Cette manière de voir est confirmée par ce fait, que les bases tertiaires telles que la triméthylamine ne donnent pas de produits de cette espèce et se comportent, en apparence du moins, comme l'ammoniaque. Nous invoquerons en outre la grande analogie qu'il y a entre le diméthyl- et l'éthyl-diazobenzolamide, et le diazobenzolimide de Griess. Cette analogie n'est cependant qu'apparente ; ces corps se comportent chimiquement d'une façon très-différente, et nos recherches n'ont élucidé aucun autre point relatif à la constitution de ces corps énigmatiques.

DIAZOBENZOLDIMÉTHYLAMIDE.

Si l'on mélange deux solutions aqueuses, l'une de nitrate de diazobenzine, l'autre de diméthylamine, on obtient le diazobenzoldiméthylamide sous forme d'une huile jaunâtre. On purifie ce corps en le faisant distiller plusieurs fois avec de la vapeur d'eau et on le dessèche sur du chlorure de calcium.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1618.

Il semble cependant que ce réactif soit insuffisant à opérer une complète dessiccation, car l'analyse du produit n'a jamais donné de résultats concordants. Le diazobenzoldiméthylamide est une huile jaune pâle, d'une odeur aromatique particulière, analogue à celle du diazobenzolimide et que l'on peut conserver longtemps sans décomposition ; chauffé en très-petite quantité, ce corps distille sans se décomposer ; en grande quantité, il donne lieu à une explosion assez violente pendant laquelle il se produit de la diméthylamine.

Le diazobenzoldiméthylamide est presque insoluble dans l'eau et les alcalis ; il se dissout, au contraire, très-facilement dans l'éther, l'alcool et les dissolvants analogues, ainsi que dans les acides ; il présente en général les propriétés d'une base faible. Les sels qu'il forme avec la plupart des acides sont très-instables, leur solution se décompose à froid au bout de quelque temps, et, à chaud, immédiatement d'après l'égalité suivante :

$$C^6H^5AzAzAz(CH^3)^2 + H^2O = C^6H^5(OH) + Az(CH^3)^2H + Az^2,$$

ce qui est parfaitement d'accord avec la manière dont se comporte le diazobenzolphénylamide. En faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution de cette huile dans l'éther anhydre, on obtient des cristaux incolores qui sont évidemment du chlorhydrate de diazobenzoldiméthylamide, mais qui n'ont pu être étudiés parce que, même sous l'éther, ils absorbent l'humidité et ne tardent pas à se décomposer. Le chlorure de platine précipite de cette solution chlorhydrique un beau sel double jaune cristallin, mais dont l'analyse n'a fourni aucun résultat satisfaisant.

Le picrate, au contraire, possède des propriétés bien nettes et a permis d'établir avec précision la composition de la base.

Lorsqu'on précipite par l'acide picrique la solution éthérée du diazobenzoldiméthylamide, on obtient un précipité de belles aiguilles jaunes qui sont difficilement solubles dans l'éther, mais que l'on peut faire cristalliser sans décomposition dans ce liquide.

La formule :

$$C^6H^5AzAzAz(CH^3)^2 + C^6H^2(AzO^2)^3OH = C^{14}H^{14}Az^6O^7$$

exige :

C..................	44.44
H..................	3.7

on a trouvé :

C..................	44.50
H..................	3.9

Lorsqu'on le conserve longtemps, ce sel se décompose, surtout lorsqu'il n'a pas été purifié par cristallisation. Les alcalis précipitent de sa solution la base primitive, probablement à l'état de pureté parfaite.

DIAZOBENZOLÉTHYLAMIDE.

Ce corps se produit de la même manière que celui que nous venons de décrire et présente les mêmes propriétés. Le picrate, qui semble un peu moins stable que celui de la base précédente, est isomère avec lui et a donné à l'analyse les résultats suivants :

La formule :

$$C^6H^5AzAzAz(C^2H^5)H + C^6H^2(AzO^2)^3OH = C^{14}H^{14}Az^6O^7,$$

exige :

C..................	44.44
H..................	3.7

on a trouvé :

C..................	44.8
H..................	3.5

Le diazobenzoléthylamide est probablement identique avec l'éthyldiazobenzolimide obtenu par Griess par l'action du perbromure de diazobenzine sur l'éthylamine, et que cet auteur donne comme une huile analogue au diazobenzolimide.

Les dérivés diazotés de la benzine donnent, comme on le sait, avec les amides et les phénols, des composés monoazotés tels que l'amidoazobenzine et l'oxyazobenzine. A ce point de vue, les corps que nous venons de décrire se comportent comme des amides de la diazobenzine.

Si l'on traite par le chlorhydrate d'aniline les solutions alcooliques de ces deux huiles, la solution se colore peu à peu en rouge, et, au bout de quelques jours, l'eau en précipite de l'amidoazobenzine, tandis que le liquide contient du chlorhydrate de diméthylamine ou d'éthylamine. Cette réaction correspond parfaitement avec la manière dont se comporte le diazobenzolphénylamide :

$$C^6H^5AzAzAzC^6H^5H + AzC^6H^5H^2.HCl = C^6H^5AzAzC^6H^4AzH^2 + AzC^6H^5H^2.HCl.$$
$$C^6H^5AzAzAzC^2H^5H + AzC^6H^5H^2.HCl = C^6H^5AzAzC^6H^4AzH^2 + AzC^2H^5H^2.HCl.$$
$$C^6H^5AzAzAz(CH^3)^2 + AzC^6H^5H^2.HCl = C^6H^5AzAzC^6H^4AzH^2 + Az(CH^3)^2H.HCl.$$

Dans les mêmes conditions, le diazobenzolimide n'est pas altéré.

Le corps qui se prête le mieux à la conversion d'une diazobenzine en une oxyazobenzine est la résorcine, à cause des propriétés bien nettes de la dioxyazobenzine correspondante. On peut préparer facilement ce corps par la méthode que Kekulé et Hidegh (1) ont employée pour le phénol en additionnant d'un excès de résorcine une solution étendue de nitrate de diazobenzine et ajoutant ensuite de la lessive de potasse étendue. Les acides précipitent de cette solution rouge foncé un beau précipité rouge qui cristallise de sa solution éthérée sous forme d'aiguilles rouge foncé.

La formule :

$$C^6H^5AzAzC^6H^3(OH)^2 = C^{12}H^{10}Az^2O^2,$$

exige :

C	67.29
H	4.67
Az	13.00

on a trouvé :

C	67.26
H	4.51
Az	12.9

Sous l'influence de la chaleur, ce corps se sublime, mais une partie se carbonise.

La matière sublimée fond à 166 degrés.

En chauffant le diazobenzoldiméthylamide avec la résorcine, on obtient, en même temps qu'un dégagement de diméthylamine, le même produit :

$$C^6H^5AzAzAz(CH^3)^2 + C^6H^4(OH)^2 = C^6H^5AzAzC^6H^3(OH)^2 + Az(CH^3)^2H.$$

SUR L'HISTOIRE DE L'ÉOSINE.

Par M. Adolphe Bæyer.

Les recherches commencées par nous, en 1871, sur les matières colorantes dérivées de l'acide phtalique, et continuées en partie avec nos élèves MM. F. Grimm et E. Fischer, en partie avec notre ami M. Heinrich Caro, de Manheim (2), se sont tellement étendues par suite de la grande variété des dérivés phényliques employés, que nous n'avons pas encore été à même, malgré la meilleure volonté, de pouvoir les terminer ; nous n'avons cependant cessé de consacrer à cette étude toutes les ressources dont nous disposons, et nous serions fort reconnaissant envers nos collègues s'ils voulaient bien, comme ils l'ont fait jusqu'ici, nous laisser le monopole de ce champ d'investigation.

On comprend que, dès l'abord, nous ayons eu l'idée d'appliquer industriellement ces matières colorantes; cependant la galléine, la cœruléine, la fluorescéine et la chinizarine n'avaient pas des propriétés assez saillantes pour qu'on pût songer sérieusement à vaincre les difficultés provenant des frais de préparation. Ce n'est que quand les recherches faites en commun avec M. Caro nous firent connaître un corps d'une beauté aussi rare et aussi ex-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. III, p. 233.

(2) A. Bæyer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 457, 555, 658. — F. Grimm, *ibid.*, t. VI, p. 506. — A. Bæyer et Caro, *ibid.*, t. VII, p. 968. — E. Fischer, *ibid.*, t. VII, p. 1211.

traordinaire que la fluorescéine tétrabromée, que l'on put essayer de vaincre les difficultés pratiques de la fabrication en grand. M. Caro a poursuivi la solution de ce problème avec un zèle infatigable, et, comme on le sait, depuis l'été dernier, la *fabrique d'aniline et de soude de Bade* livre au commerce, sous le nom d'*éosine*, la fluorescéine tétrabromée.

Les remarquables propriétés de cette matière colorante, qui ont déjà été indiquées par M. Gnehm (1), ne tardèrent pas à attirer l'attention des industriels, et c'est ainsi que M. Hofmann (2) fut engagé par M. Martius à soumettre à l'analyse ce nouveau composé.

Au point de vue scientifique, un produit bromé de substitution d'un corps de la série aromatique n'a par lui-même qu'un intérêt secondaire, et ne devient intéressant que par la comparaison avec d'autres composés analogues. C'est pourquoi nous voulons faire de nos recherches sur l'éosine un mémoire complet. Les chimistes perdront d'autant moins à ce retard que M. E. Fischer, dans un travail très-approfondi, a établi la constitution de la fluorescéine et déterminé ses propriétés les plus variées. M. Fischer, qui, depuis un an, s'occupe de l'étude de l'éosine, sans cependant avoir encore rien publié à ce sujet, a montré ailleurs que les phtaléines de la résorcine et de l'orcine donnent naissance de préférence à des produits de substitution dans lesquels 4 atomes d'hydrogène sont remplacés par d'autres corps; tels sont, par exemple, la tétranitro-fluorescéine, la tétranitro-orcinphtaléine et la tétrabromorcinphtaléine. Il est à remarquer que ce dernier corps, qui est un homologue de l'éosine, est incolore comme la phtaléine de l'orcine.

Pour terminer, nous ferons connaître une expérience qui permet d'établir en quelques minutes la constitution de l'éosine et qui est remarquable par les magnifiques phénomènes de coloration auxquels elle donne lieu. Si l'on agite à une douce chaleur de l'éosine avec de l'eau et de l'amalgame de sodium, le liquide se décolore au bout de quelque temps parce que le brome est enlevé et qu'il se forme de la fluorescine incolore, le produit de réduction de la fluorescéine. Si l'on étend d'eau ce liquide et qu'on ajoute quelques gouttes d'une solution de permanganate de potasse, l'action oxydante de ce réactif transforme aussitôt la fluorescine en fluorescéine, et le liquide incolore devient vert opaque à la lumière réfléchie.

SUR LE DIOXYQUINONE DU CHRYSÈNE. — CHRYSEZARINE.

Par M. A. Claus.

A l'occasion d'une série de recherches sur l'alizarine, entreprises avec la collaboration de M. Villgerodt, nous avons observé que la pâte d'alizarine, n° 1, de la fabrique Meister, Lucius et Bruening, contient, parmi les impuretés que l'on rencontre dans toutes les alizarines du commerce, un produit tout particulier. Ce corps se distingue de l'alizarine parce que les solutions de ses combinaisons avec la potasse sont rouge de sang, sans présenter la moindre trace de la teinte violette de l'alizarate de potasse. On peut très-aisément séparer ce corps d'avec l'alizarine en neutralisant la pâte avec de la potasse, faisant sécher les sels formés et traitant la masse à plusieurs reprises par l'alcool bouillant. Les premières liqueurs sont rouge de sang et la solubilité des deux sels dans l'alcool est si différente que la séparation est presque quantitative. Si l'on évapore ces premières liqueurs, on obtient comme résidu une *masse neutre d'une teinte brun foncé presque noire* qui diffère essentiellement du *brun violet* de l'alizarate de potasse. Le nouveau composé se dissout facilement dans l'eau en lui communiquant également une couleur rouge jaune et les acides précipitent de cette dissolution un précipité gélatineux jaune citron. Ce précipité est facilement soluble dans l'acide acétique bouillant et se dépose de cette solution par refroidissement sous forme d'aiguilles assez larges, d'une teinte brun foncé, et présentant un beau reflet bronzé. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther, et ces liquides, en s'évaporant, le laissent déposer sous forme de petites aiguilles

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1743.
(2) Voir *Moniteur scientifique*, avril 1875, p. 291.

jaunes. Insoluble dans l'eau froide, il est un peu soluble dans l'eau chaude, qu'il colore en jaune ; par refroidissement, cette solution laisse déposer de fines aiguilles entrelacées.

Ce corps ne fond qu'au-dessus de 300° centigrades. Vers 305 à 310° centigrades, il se sublime en larges aiguilles orangées d'un grand éclat.

Les analyses que nous avons faites soit avec le produit sublimé, soit avec le produit cristallisé dans l'acide acétique, nous ont conduit à la formule $C^{18}H^{10}O^4$, bien que les résultats ne s'accordent pas avec les nombres calculés aussi exactement qu'on pourrait le désirer.

	Trouvé.		Calculé.
	I	II	pour $C^{18}H^{10}O^4$.
C	73.5	73.4	74.4
H	3.86	4.17	3.4

Un dosage fait avec le sel de potasse a donné 21.08 pour 100 de potassium, tandis que la formule $K^2,C^{18}H^8O^4$ en exige 21.3 pour 100.

1 kilogramme de la pâte indiquée contient en moyenne 4 à 5 grammes de ce nouveau corps que nous nommerons *chrysezarine*. Nous remettons la description de ses autres sels, très-analogues d'ailleurs à ceux de l'alizarine, jusqu'au moment où nous pourrons faire connaître des résultats analytiques plus exacts.

FAITS POUR SERVIR A L'HISTOIRE DU GOUDRON DE HÊTRE.

Par M. A.-W. Hofmann.

Il y a quelque temps, en étudiant quelques huiles lourdes du goudron de hêtre, nous avons rencontré quelques composés analogues au phénol et caractérisés par la facilité avec laquelle l'oxydation les convertit en produits cristallisés (1). La suite de ces recherches a dû être ajournée, par suite de la difficulté qu'il y avait à se procurer les matières premières indispensables à la préparation des produits en question. Dernièrement, grâce à l'obligeance de notre ami le professeur Frésénius et de M. le docteur F. Rumpf, de Francfort-sur-le-Mein, nous avons pu avoir à notre disposition une certaine quantité du produit brut, de sorte que nous avons pu continuer l'étude des corps retirés de ce produit. Nous prenons la liberté de faire connaître aujourd'hui à la Société quelques-uns des résultats que nous avons obtenus.

Nous avons indiqué précédemment que l'on peut isoler des parties peu volatiles du goudron de hêtre un liquide bouillant à 270 degrés, qui, au contact du bichromate de potasse, se convertit en la magnifique substance que M. Liebermann a récemment décrite sous le nom de *cœrulignone*; nous avons fait connaître en outre que cette oxydation donne naissance en même temps à un beau composé cristallisant en longues aiguilles jaunes et qui se dissout dans l'acide sulfurique concentré en le colorant en rouge cramoisi. Par des fractionnements répétés et plusieurs cristallisations du sel de soude de la partie la moins volatile, nous sommes parvenus à obtenir une huile bouillant à 285 degrés qui, par l'oxydation, ne donne plus trace de cœrulignone, mais donne naissance, au contraire, à une grande quantité de la matière jaune. L'huile peu volatile a pour composition, d'après des analyses répétées :

$$C^{11}H^{16}O^3.$$

Cette formule a été confirmée par l'analyse d'un dérivé bromé fondant à 108-109 degrés :

$$C^{11}H^{14}Br^2O^3.$$

Le produit jaune est une sorte de quinone. Sa composition est exprimée par la formule :

$$C^8H^8O^4.$$

Traité par les agents réducteurs, il se convertit en un corps hydrogéné :

$$C^8H^{10}O^4,$$

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* t. VII, p. 78. Voir cette note plus loin, p. 399. Elle a été également donnée en mars 1874, p. 258.

qui cristallise en belles aiguilles blanches. Le quinone se transforme et se reproduit avec une telle facilité que nous avons pu étudier quantitativement la réaction et déterminer le poids moléculaire de ce corps.

Le brome convertit ce quinone en de beaux cristaux rouges qui fondent vers 175 degrés et qui ont pour formule :

$$C^8H^6Br^2O^4.$$

Ce quinone jaune devient fort intéressant par suite d'une communication faite aujourd'hui même par M. Fittig, au sujet d'un quinone obtenu au moyen de la mésitylendiamine.

Les composés décrits par lui ont pour formules :

$$C^8H^8O^3 \text{ et } C^8H^{10}O^3.$$

Ils ne diffèrent des corps étudiés par nous que par 1 atome d'oxygène en moins.

Nous nous abstenons aujourd'hui de toute interprétation sur la constitution de ces corps, parce que nous nous proposons de pousser plus loin cette étude dans laquelle nous sommes aidé avec beaucoup de zèle et d'habileté par M. J. Uppenkamp.

A l'occasion de ce travail, nous avons naturellement revu avec soin les recherches antérieures sur le goudron de hêtre. En lisant les travaux de Reichenbach, on ne peut se défendre de l'idée que le *cœrulignone* ne soit identique avec le *cedriret*. Ayant fait part de cette remarque à M. Liebermann, qui, dans son premier mémoire (1), attribuait à M. Lettenayer la première observation du cœrulignone, il me fit remarquer que M. C. Marx avait déjà rendu justice à Reichenbach.

Comme cette notice a été imprimée dans une feuille locale (2) et n'a été reproduite que par l'*Annuaire* de Wagner (3), elle n'est que peu connue, et Reichenbach mérite d'autant plus d'être considéré comme ayant découvert le cœrulignone qu'il a décrit ce corps avec une précision qui ne laisse rien à désirer (4). Dans son mémoire, le cedriret est décrit d'une façon si

---

(1) Liebermann, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIX, p. 221.

(2) C. Marx, *Wurtembergisches Gewerbeblatt*, 1874, n° 8, p. 85.

(3) Wagner, *Jahresbericht für Chemie*, 1872, p. 827.

(4) Berzelius, dans son *Annuaire* (*Jahresbericht*, t. XV, p. 408), rapporte comme il suit les observations de Reichenbach sur le cedriret : « Reichenbach a retiré encore des produits de la distillation sèche un corps auquel il donna le nom de cedriret. Ce corps n'existe pas tout formé dans l'empyreume, mais il se forme aux dépens d'un autre composé pendant l'opération. M. Reichenbach en a montré de petits échantillons à l'Association scientifique de Prague. On n'obtient le cedriret qu'en petites quantités, et sa préparation exige cette habileté pour le traitement et l'analyse des corps empyreumatiques dont a tant de fois fait preuve M. Reichenbach. »

« On traite par le carbonate de potasse, pour la priver d'acide acétique, l'huile rectifiée que l'on obtient par la distillation du goudron de hêtre, puis on la traite par une lessive de potasse caustique. On sépare les liqueurs alcalines de la partie insoluble et on les sature avec de l'acide acétique ; on en sépare ainsi une certaine quantité d'huile ; on en obtient une nouvelle quantité par la distillation de l'acétate de potasse. Quand environ un tiers a passé à la distillation, on observe si ce que l'on recueille donne avec une solution de persulfate de fer un précipité rouge. Aussitôt qu'il en est ainsi, on recueille séparément ce qui passe ensuite à la distillation. Toutes les substances oxydantes telles que le chromate de potasse, additionné d'acide tartrique, produisent cette coloration au contact du liquide distillé. Cette addition donne lieu au bout de cinq minutes au dépôt d'un précipité rouge, formé de petites aiguilles, qui remplit tout le liquide et se dépose ensuite en laissant la liqueur parfaitement incolore.

Ce corps est le *cedriret*, nom qui vient de *cedrium*, eau de goudron, et de *rete*, réseau, parce que les cristaux se groupent sur le filtre sous forme de réseau. Le cedriret possède les propriétés suivantes : Il cristallise en petites aiguilles rouges ; il brûle sans résidu avec une flamme brillante. Il est infusible, se décompose à une douce chaleur et se charbonne à une température plus élevée. L'acide sulfurique exempt d'acide nitrique le dissout en se colorant en bleu indigo ; lorsqu'on chauffe ce liquide, il brunit et se décompose. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, tous les éthers, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine, l'eupione, le pekamar, l'huile de schiste. La créosote le dissout en se colorant en rouge pourpre et l'alcool le précipite de cette solution à l'état cristallin. Cette solution, dans la créosote, est altérée par la chaleur ainsi que par la lumière solaire ; le cedriret se décompose et se colore en jaune. Reichenbach croit que cette réaction pourrait donner la clef des nombreux changements de coloration que présentent les dérivés du goudron. »

attrayante que l'on s'étonne qu'un corps doué de propriétés si remarquables ait pu rester pendant trente ans sans attirer l'attention et tomber presque entièrement dans l'oubli.

SUR LE CŒRULIGNONE.

Par M. A-W. Hofmann.

M. le professeur Liebermann (1) a décrit sous le nom de cœrulignone un composé très-remarquable qui se produit dans la purification par le bichromate de potasse de l'acide pyroligneux extrait du bois de hêtre. On ne savait pas encore lequel des produits de la distillation de ce bois donnait naissance au cœrulignone. Un heureux hasard nous a permis de résoudre cette question. M. Krell, directeur de la grande fabrique d'acide pyroligneux de Rübeland, dans le Harz, nous fit connaître il y a quelque temps que, parmi les derniers produits de la distillation du goudron de hêtre, se trouve un liquide qui, au contact d'une lessive de soude caustique, se prend en une masse brune cristalline. Il paraissait assez probable que ce corps était un des derniers membres de la série des phénols, et M. Krell eut la bonté de nous en envoyer pour l'étude une certaine quantité.

Dès à présent, nos expériences ont montré que l'on peut en isoler un liquide incolore, d'une odeur rappelant celle de la créosote, bouillant à 270 degrés et qui, au contact des alcalis fixes et de l'ammoniaque, se solidifie en formant des sels cristallisés. En présence du bichromate de potasse, ce liquide brunit rapidement, puis, au bout de quelques instants, il se prend en une masse de cristaux enchevêtrés à reflet violet. Ces cristaux se produisent aussi sous l'influence d'autres agents oxydants tels que l'acide azotique; ils se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré en le colorant en bleu et présentent toutes les propriétés du cœrulignone, comme nous avons pu le constater avec certitude par la comparaison avec un échantillon de ce corps qui nous a été obligeamment remis par M. Liebermann. Comme dernière confirmation, M. Nietzki a fait l'analyse élémentaire de ces cristaux :

A la formule :

$$C^{16}H^{16}O^{6},$$

correspondent les valeurs suivantes :

	Théorie.		Expérience.
C^{16}	192	63.17	65.12
H^{16}	16	5.27	5.36
O^{6}	92	31.56	.....
	300	100.00	

Le cœrulignone n'est pas le seul produit d'oxydation du liquide huileux. Il se forme en même temps de longues aiguilles jaunes qui se dissolvent dans l'acide sulfurique en le colorant en rouge cramoisi.

Dès que nous aurons à notre disposition une assez grande quantité d'huile lourde de goudron de hêtre, nous nous proposons d'étudier d'une façon plus approfondie le liquide qui produit le cœrulignone, ainsi que les aiguilles jaunes qui se forment en même temps.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ SUR LE CŒRULIGNONE ET L'HYDROCŒRULIGNONE.

Par M. E. Fischer.

On sait que le cœrulignone se dissout dans l'acide sulfurique concentré en le colorant en bleu ; cette dissolution est, d'après ce que nous avons observé, toujours accompagnée d'un dégagement d'acide sulfureux anhydre. Si l'on étend d'eau la liqueur, elle perd sa teinte bleue et il se précipite une substance brune qui, au bout d'un certain temps, se dépose avec

(1) Liebermann, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 749, et t. VI, p. 381.

une structure cristalline. Nous avons obtenu le même corps en étendant d'eau la belle dissolution rouge de l'hydrocœrulignone dans l'acide sulfurique concentré; seulement, nous n'avons pu réussir à transformer complétement l'hydrocœrulignone en ce nouveau composé, de sorte que le précipité contenait de l'hydrocœrulignone mélangé avec la substance brune.

Pour les séparer, nous avons traité le mélange par une lessive de soude caustique qui laissa comme résidu l'hydrocœrulignone, tandis que la matière brune fut dissoute et put être reprécipitée en neutralisant la liqueur.

L'hydrocœrulignone, peu employé à ces expériences, avait été obtenu en suspendant dans l'eau du cœrulignone brut et le réduisant à l'aide de limaille de fer et d'acide acétique.

La réaction peut être considérée comme terminée lorsque la couleur du cœrulignone a disparu et que l'on ne distingue plus que la couleur brune de l'oxyde de fer hydraté. Le résidu fut alors épuisé par l'alcool bouillant et on distilla ce liquide pour amener l'hydrocœrulignone à cristallisation. Nous avons opéré d'une façon analogue pour purifier le cœrulignone brut. Si, en effet, on additionne de perchlorure de fer la solution alcoolique d'hydrocœrulignone dont nous venons de parler, on obtient le cœrulignone à l'état de pureté et sous forme de cristaux rouges-violets, tandis que, par la cristallisation dans le phénol, les cristaux sont bleus.

Le composé brun, cristallin, obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le cœrulignone ou l'hydrocœrulignone, est peu soluble dans l'eau froide, plus facilement soluble dans l'eau chaude, ainsi que dans l'éther, la benzine, la ligroïne, etc. Il est, au contraire, assez soluble dans l'alcool froid et surtout dans l'alcool bouillant, et même dans l'alcool étendu.

Nous pensions que ce corps pourrait bien être un dérivé du cœrulignone ou de l'hydrocœrulignone; mais l'analyse a montré qu'il ne contient pas de soufre. En traitant sa solution par des corps oxydants, tels que le bichromate de potasse ou le perchlorure de fer, le liquide devint beaucoup plus foncé et il se forma au bout d'un certain temps un corps brun, à reflet verdâtre, mais aucune trace de cœrulignone. Nous n'avons pas encore réussi à transformer ce composé en cœrulignone.

Il est également inattaqué par les agents réducteurs tels que le zinc et l'acide chlorhydrique, et la limaille de fer et l'acide acétique. Ses dissolutions ont un goût amer particulier.

Il se comporte d'une façon tout à fait caractéristique à l'égard d'un grand nombre de bases dissoutes, telles que la potasse, l'ammoniaque, la baryte, etc., dans lesquelles il se dissout avec une couleur vert foncé en formant avec elle des composés salins verts.

Cette propriété peut servir à faire reconnaître ce corps, car il n'en faut qu'une très-petite quantité pour colorer l'ammoniaque ou la soude.

Nous avons utilisé sa solubilité dans les alcalis pour le préparer à l'état de pureté; après l'avoir dissous dans une lessive de soude et filtré la solution, nous avons neutralisé la liqueur par l'acide chlorhydrique qui a précipité de nouveau le composé brun.

L'analyse élémentaire de ce corps a donné les résultats suivants :

	Trouvé.				Calculé.
C	61.49	61.50	61.35	C^{15}	61.62
H	5.70	5.41	5.40	H^{16}	5.49
				O^6	32.89
					100.00

Ce corps se distingue donc du cœrulignone par 1 atome de carbone en moins.

Nous avons préparé le sel de potasse en traitant par la potasse alcoolique une solution alcoolique du composé brun.

Le sel de potasse s'est séparé sous forme de précipité vert foncé qui, abandonné pendant un certain temps à lui-même, devint cristallin; les cristaux s'hydratent très-rapidement à l'air. En ajoutant de l'éther pendant la précipitation, le rendement fut beaucoup plus considérable; c'est pourquoi nous avons trouvé pratique, lorsque le précipité a été jeté sur le filtre, de le laver d'abord avec un mélange d'alcool et d'éther, puis avec de l'éther pur. En ajoutant de l'alcool et de l'éther à la solution aqueuse du sel, on n'obtient qu'un faible précipité.

Le sel de potasse se dissout très-facilement en vert foncé dans l'eau ; il est un peu moins soluble dans l'alcool. Il est insoluble dans l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, etc. Ses solutions sont neutres et ont comme le composé brun un goût amer particulier.

L'analyse élémentaire de ce sel a donné :

	Trouvé.			Calculé.
C	44.88	44.50	C^{15}	44.54
H	4.70	4.47	H^{18}	4.45
K	19.30	19.23	K^2	19.34
			O^8	31.67
				100.00

La formule empyrique du sel de potasse est donc :

$$C^{15}H^{14}K^2O^6 + 2H^2O.$$

A la température ordinaire, il ne perd pas son eau de cristallisation, même lorsqu'on le maintient pendant des semaines sur de l'acide sulfurique. Sous l'influence de la chaleur, au contraire, il perd déjà à 65 degrés une partie de son eau, et, à 100 degrés, il en a perdu une molécule, sans que l'aspect extérieur du corps ait changé ; il reste $C^{15}H^{14}K^2O^5$.

En partant de ce sel de potasse, nous avons encore obtenu d'autres composés, par exemple le sel d'argent que l'on prépare en précipitant par le nitrate d'argent la solution aqueuse du sel de potasse. Le sel d'argent est un précipité brun qui n'est pas complétement insoluble dans l'eau et se décompose facilement.

Le sel de baryte s'obtient en précipitant le sel de potasse par le chlorure de baryum. Pour en obtenir de plus grandes quantités à l'état de pureté, nous avons dissous à chaud le composé brun dans l'alcool étendu (environ 50° centésimaux), et nous avons ajouté la solution peu à peu à de l'eau de baryte. Le sel de baryte se déposa alors sous forme de composé vert analogue au sel de potasse.

Le sel de baryte se dissout difficilement dans l'eau et l'alcool étendu ; il est complétement insoluble dans l'alcool absolu et l'éther.

Nous avons trouvé dans ce sel 19.33 pour 100 de baryum, ce qui s'accorde avec la formule $C^{15}H^{14}BaO^6$ (= Ba 19.30 pour 100).

Nous ne pouvons encore émettre aucune opinion sur la manière dont l'acide sulfurique agit sur le cœrulignone et l'hydrocœrulignone, et les résultats obtenus jusqu'ici ne nous permettent pas encore de déterminer la constitution du composé brun. De nouvelles recherches seraient nécessaires, mais nous ne pourrons probablement pas nous en occuper avant un certain temps.

NOTICE SUR LE CAMPHRE DES CUBÈBES.

Par MM. Ed. Schær et G. Wyss.

Disposant par hasard, il y a quelques mois, d'une petite quantité d'huile essentielle de cubèbes, conservée depuis très-longtemps, de laquelle s'était séparé du camphre de cubèbes en quantité considérable, nous avons saisi cette occasion pour constater certaines propriétés de ce stéaroptène, dont plusieurs données, dans la littérature, varient sensiblement.

La substance en question, actuellement appelée camphre de cubèbes ou hydrate de cubèbes, par d'autres auteurs avant la découverte de la cubébine proprement dite aussi désignée par ce dernier nom, fut observée en premier par Müller, pharmacien à Aix-la-Chapelle ; sa provenance et ses propriétés générales se trouvent décrites dans les *Annales de chimie et de pharmacie* de 1832, II, 90. Il s'ensuivit une année plus tard, en 1833, un travail de Blanchet et de Sell (*Ann. der Chem. und Pharm.*, VI, 294), qui, tout en reproduisant les caractères de la substance publiés par Müller, fait surtout mention des propriétés physiques (forme cristalline rhombique, point de fusion 68 degrés, point d'ébullition 150-155 degrés), ainsi que de deux analyses dont les résultats conduisirent à la formule $C^{16}H^{28}O$. Winkler, un peu plus

tard, publia aussi ses recherches sur le camphre de cubèbes (*Ann. der Chem. und Pharm.*, VIII, 203). Il obtint d'un kilo de cubèbes, 80 grammes environ d'huile essentielle de laquelle se sépara après un certain temps, vers 1° R., 8 grammes du stéaroptène. Ce dernier se composait de cristaux du système rhombique (d'après la détermination de Robell), fondait de 55 à 56° R. (70° C.) et se transformait par traitement à l'acide azotique en une résine brune, amère et balsamique, soluble dans l'alcool et l'éther. Le point d'ébullition fut trouvé de 120-124° R. (150-155° C.)

Nos connaissances sur la chimie du camphre des cubèbes ne s'augmentèrent depuis cette époque que fort peu, quant à ce qui regarde du moins les points fondamentaux; aussi nous contentons-nous de citer comme faits les travaux de Soubeiran et Capitaine en 1840, ainsi que celui de Bernatzik en 1865. C'est à Schmidt que fut réservé, dans un mémoire approfondi et excellent (*Gekroute Preisfrague der Hague Buchholzer'schen Stifheng*), publié dans les *Archives de pharmacie* (CXCI, 1-49), d'enrichir de nouvelles indications nos connaissances chimiques des principes fondamentaux des cubèbes. Il prouve entre autres d'une manière décisive que le camphre des cubèbes ne persiste pas dans les fruits encore frais, mais qu'il s'y forme après leur conservation sous l'influence des agents atmosphériques; il ne peut, par conséquent, être obtenu que par refroidissement de l'essence qui a pour origine les vieux cubèbes. Ce fait se trouve en parfaite harmonie avec la sublimation souvent observée de petits cristaux de camphre aux parois de bocaux renfermant la poudre des cubèbes, ainsi que la séparation spontanée du stéaroptène de l'huile essentielle que nous venons de signaler. Par les déterminations nouvellement faites nous montrerons du reste immédiatement que les autres indications de Schmidt ayant rapport à notre substance ne se trouvent que confirmées.

Notre huile essentielle, environ 25 grammes, de consistance épaisse et d'une couleur jaune pure, ne fit remarquer qu'imparfaitement la séparation considérable du stéaroptène, en vertu du peu de différence du pouvoir de réfraction des deux substances. L'essence paraissait contenir des membranes très-minces à contours réguliers et abandonna par décantation de 5 à 6 grammes de gros cristaux, pour la plupart de plusieurs centimètres de long sur 1 centimètre de large (apparemment octaèdres rhombiques mélangés de prismes). Cette séparation du camphre de l'huile essentielle est bien à considérer comme la plus abondante qui ait été observée, du moins d'après les données qui se trouvent dans la littérature chimique.

Après avoir lavé soigneusement le camphre à divers dissolvants pour en éloigner autant que possible l'huile adhérente, nous constatâmes l'identité des propriétés physiques de notre corps aux observations faites par Schmidt, quant à ce qui regarde surtout la solubilité ainsi que les propriétés optiques, rotation gauche du plan de polarisation, qui d'après nos recherches n'atteint pas les limites de l'essence de cubèbes frais, en comparant, par exemple, les solutions alcooliques au même titre des deux substances. Le point de fusion du camphre pur fut trouvé constant à 67 degrés, il ne correspond donc pas tout à fait aux observations de Schmidt; le point d'ébullition, en parfait accord avec l'auteur mentionné, à 148 degrés. Le point d'ébullition indiqué plus haut, 150-155 degrés, provient probablement de la présence de petites quantités d'huile adhérente (220 degrés); le point de fusion de Winkler, par contre (70 degrés), devrait répondre à une autre méthode de détermination.

Le stéaroptène des cubèbes est-il à considérer, d'après l'avis de Schmidt, qui se fonde sur ses analyses, comme $C^{30}H^{52}O^2$, c'est-à-dire comme hydrate des cubèbes, $C^{30}H^{48} + 2H^2O$, ou bien d'après, l'ancienne manière de voir, est-il un $C^{30}H^{48}O^2$, c'est-à-dire un simple produit d'oxydation de l'huile de cubèbes rappelant le camphre des laurinées ($C^{10}H^{16}O$)? c'est ce que nous nous sommes proposé d'examiner. Les cristaux du stéaroptène séparés, dans ce but, de l'huile et purifiés complétement par cristallisations réitérées à l'alcool, furent soumis à l'analyse élémentaire. De trois essais, nous obtînmes les résultats suivants :

	POUR 100		
	I	II	III
C	80.99	81.42	80.80
H	11.57	11.16	11.38
O	7.44	7.42	7.82

La théorie donne pour les formules :

	POUR 100	
	$C^{30}H^{48}O^{2}$	$C^{30}H^{52}O^{2}$
C	81.81	81.08
H	10.90	11.71
O	7.27	7.21

Il est évident que nos résultats se rapportent beaucoup mieux aux calculs théoriques de la dernière formule $C^{30}H^{52}O^{2}$, et nous n'hésitons pas à regarder comme confirmée la composition adoptée par Schmidt ($C^{30}H^{48} + 2H^{2}O$), tout en faisant remarquer que les différences tant des trois dates analytiques entre elles que comparées aux chiffres théoriques, s'expliquent sans doute vu la difficulté d'enlever au camphre les dernières traces de l'essence adhérant fortement et, dans notre cas spécial, en tout cas de l'huile très-oxydée.

Si donc le camphre des cubèbes est un hydrate du carbure hydrogéné $C^{15}H^{24}$ ou $C^{30}H^{48}$, cette particularité de l'huile essentielle des cubèbes est un de ces cas rares dans lesquels une essence, composée de carbures hydrogénés, non-seulement se combine avec l'oxygène de l'air pour former des acides et des produits résineux comme, par exemple, l'huile de térébentine, de citron, etc., mais encore montre la possibilité au contact de l'atmosphère chargée d'eau d'hydratation spontanée, tandis qu'ordinairement le pouvoir de se combiner avec l'eau pour former des hydrates cristallisés si caractéristiques aux huiles essentielles du type $C^{10}H^{16}$ (isomères et polymères de l'hydrure de cymol), dépend ordinairement de l'emploi simultané de réactifs chimiques comme l'acide sulfurique, pour n'en nommer qu'un. L'huile essentielle des cubèbes s'hydrate donc bien peu à peu pour former le stéaroptène non-seulement dans les fruits conservés, mais encore après son isolement (par distillation des cubèbes fraîches). C'est ce qui nous prouve surtout la séparation mentionnée d'environ 20 pour 100 de camphre de vieille essence, puisqu'il est peu vraisemblable d'admettre qu'elle ait pu par distillation des fruits déjà contenir cette quantité de camphre qui, malgré sa conservation au froid, ne cristallisa qu'après plusieurs années.

Après avoir employé la plus grande partie de notre substance pour les expériences citées, ainsi qu'après l'avoir soumise à un traitement à l'acide azotique, qui, comme Winkler l'a montré, se transforme en une résine jaune foncé, un composé nitré impur probablement, il nous a paru être d'un certain intérêt de chercher à obtenir par refroidissement de l'huile de cubèbes une quantité assez considérable du stéaroptène pour le comparer au camphre formé spontanément et examiner éventuellement ses produits d'oxydation ou de dédoublement.

Un kilo d'essence de cubèbes, provenant d'une maison de commerce de toute confiance, fut soumis à cet effet à un refroidissement artificiel intense. Nous ne parvînmes cependant pas, malgré une très-longue durée de l'opération, à constater la séparation attendue du camphre, quoique l'huile, d'après le dire du fabricant, ait été obtenue de vieux cubèbes. Ils devaient donc avoir été très-pauvres en stéaroptène, de sorte que le camphre en trop petite quantité reste dissous même à une température de — 20° C. L'huile, de couleur jaune verdâtre, avait un poids spécifique de 0.925 et possédait les propriétés précisées par Schmidt. Par fractionnement de l'essence seule il ne nous fut pas possible d'obtenir deux huiles essentielles, chimiquement parlant, identiques, différentes au point de vue physique (0.915 poids spécifique, 220 degrés point d'ébulition et 0.937 poids spécifique, 250 degrés point d'ébullition.) Quoi qu'il en soit, nous ne nous trouvons pour cela en contradiction avec l'assertion de Schmidt, puisque cette possibilité de séparation ne subsiste probablement que pour l'huile des cubèbes frais et non pour celle de vieux cubèbes qui contiennent le camphre. Nous eûmes aussi l'occasion de constater la complète justesse de faits déjà connus auparavant et publiés par Soubeiran et Capitaine, c'est-à-dire que l'huile des cubèbes ne peut être distillée sans décomposition qu'autant qu'elle se fait avec le concours de la vapeur d'eau. Il se produit, de 220 à 255 degrés par rectification, plusieurs point d'ébulition, apparamment constants, l'huile distille ensuite à plus haute température de 295 à 300 degrés, change de couleur et abandonne une masse résineuse verte-brune visqueuse; les parties distillantes deviennent de plus en plus épaisses et dégagent une odeur ne rappelant plus les cubèbes, mais bien l'acréoline.

Le point d'ébullition de l'huile que nous avons fractionnée variant de 230 à 290 degrés et constant peu de temps de 235 à 253 degrés, monte assez rapidement à 270; depuis cette température il y a décomposition. Comme l'huile essentielle, le stéaroptène se décompose promptement et probablement complétement en distillant l'essence contenant le camphre, son point d'ébullition étant de beaucoup surpassé, tandis qu'il peut s'obtenir facilement par la distillation des cubèbes avec les vapeurs d'eau. Soubeiran et Capitaine avaient déjà fait connaître, en 1840, que les premières portions qui passent en distillant l'huile, dont ils avaient soigneusement enlevé toutes traces d'eau, se trouvent mélangées de gouttes d'eau; nous croyons devoir expliquer cette particularité, qui se renouvelait aussi dans notre huile traitée à plusieurs reprises au chlorure de calcium, à une simple séparation de l'eau de l'hydrate des cubèbes ($C^{30}H^{48} + 2H^2O$).

L'huile des cubèbes, en général, subit des transformations physiques tant par la chaleur que par la lumière; c'est ce que prouvent les propriétés optiques (rotation gauche du plan de polarisation), qui s'affaiblissent, d'après nos recherches, en rapport avec la température. Tandis que l'huile mentionnée provoquait à l'appareil de polarisation de Wild une déviation de $-75°.9$ sur une longueur de 200 millimètres, les fractions de 180 à 200 degrés par rectification, sans addition d'eau, déviaient de -60 degrés; celles obtenues de 200 à 230 degrés de -58 degrés; celles de 230 à 260 degrés de -34 degrés; celles de 260 à 275 degrés de 22 degrés. (Tous les essais optiques des fractions furent pris à la température normale.) L'huile des cubèbes de laquelle le camphre avait cristallisé, tournait le plan de polarisation de -62 degrés, elle subit donc par conservation dans le courant des années un affaiblissement de son pouvoir rotatoire gauche.

Nous remarquons enfin que la forme cristalline rhombique du stéaroptène, déterminée par plusieurs auteurs, ne put être constatée avec assurance; les cristaux subirent tant par l'emploi des moyens de purification, qui dissolvent en même temps le camphre, que par l'évaporation assez vive qui a lieu à la température ordinaire, des pertes sensibles et des changements de forme mettant obstacle à une détermination sûre. Une autorité compétente admet plutôt la possibilité de forme monoklinique (anorthique) qu'orthorhombique.

MÉTHODE DE DOSAGE DU SOUFRE, D'UNE APPLICATION GÉNÉRALE.

Par M. A. SAUER.

(Voir les figures 1, 2 et 3 de la planche ci-jointe.)

Les méthodes employées jusqu'à ce jour pour le dosage du soufre, telles que l'oxydation en tubes scellés, la détonation avec les nitrates, étaient pénibles et incertaines, et les pertes de matière presque inévitables; aussi me suis-je proposé la recherche d'une méthode facile, rapide et exacte, et de plus applicable aux essais de charbon de terre et de coke, que j'ai souvent à exécuter. Voici, en deux mots, le principe de ma méthode :

Brûler la matière dans un courant d'oxygène, et recevoir l'acide sulfureux produit de l'oxydation dans de l'acide chlorhydrique contenant du brome.

On verse ce dernier, lorsque la combustion est terminée, dans un verre à réactif, on y ajoute du chlorure de baryum et on chauffe pour chasser l'excès de brome, etc. La conduite de la combustion est très-simple avec les substances analogues au coke, lesquelles n'émettent que peu de vapeur et ne dégagent pas de soufre, sous l'influence de la chaleur.

A cet effet, on fait usage d'un tube à combustion, long de 60 à 80 centimètres, recourbé à angle droit et étiré par un bout, comme le représente la figure 1. Ce tube repose sur la grille à combustion. La substance pesée est placée dans une nacelle de porcelaine, et cette dernière introduite vers le milieu du tube, en *b*; on fait alors passer un courant d'oxygène et l'on chauffe le tube au rouge à l'endroit où se trouve la nacelle. La combustion terminée, on fait passer dans l'appareil à absorption *c* le liquide condensé dans le tube, s'il y a lieu, et, pour finir, on chasse les produits gazeux par un courant d'oxygène ou d'air.

Il faut maintenant peser la cendre qui reste dans la nacelle de porcelaine et doser les sulfates qu'elle renferme ; on la traite directement par l'acide chlorhydrique, si elle ne contient pas trop d'oxyde de fer, sinon on la fond avec du carbonate de potasse et du carbonate de soude, etc.

Quant aux substances volatiles, avec ou sans décomposition, la méthode est un peu plus compliquée.

On se sert alors d'un tube à combustion, long de 85 centimètres environ, ouvert aux deux bouts et rétréci vers son milieu, de manière à n'avoir qu'un diamètre de 5 millimètres environ, ainsi qu'on peut le voir sur la figure 2. La nacelle de porcelaine contenant la matière à analyser est placée dans la partie longue du tube en *d*; en *a* est un bouchon percé d'un trou, en *c* un autre bouchon percé de deux trous. Ce dernier reçoit deux tubes : l'un d'eux pénètre jusqu'à l'étranglement et est légèrement évasé de ce côté, il sert à l'introduction de l'oxygène ; l'autre tube conduit les produits de la combustion dans les appareils à absorption qui s'y rattachent. Le bouchon *a* est traversé par *x*, qui se relie à l'appareil à acide carbonique F, de telle sorte que l'on peut remplir d'acide carbonique tout le tube à combustion (1). *g g* est un appareil à purifier les gaz, semblable à ceux dont on se sert dans l'analyse élémentaire ; il sert pour l'oxygène ou pour l'air. H est un cylindre qui est rempli d'hydrate de chaux et qui sert à retenir les vapeurs de brome entraînées par le courant. L'appareil ainsi disposé est d'abord rempli d'acide carbonique (2), la communication avec ce gaz est alors interrompue et la partie étranglée du tube est chauffée au rouge vif sur la grille à combustion. On fait passer lentement un courant d'oxygène par le tube *xx*, lequel est fixé à la grille et se termine en s'évasant à la partie étranglée du tube, puis on chauffe peu à peu la substance.

Les gaz et vapeurs qu'elle dégage se rencontrent avec l'oxygène dans la partie étranglée du tube et sont brûlés. On fait alors passer une quantité plus considérable d'oxygène.

Quand il ne se dégage plus de gaz et qu'on chauffe au rouge, en s'avançant de *a* en *b*, la partie *ab* du tube, on fait passer de l'acide carbonique dans le tube *x*, jusqu'à ce que l'on n'aperçoive plus de combustion dans la partie étranglée. On remplace alors le courant d'acide carbonique par un courant d'oxygène, et l'on brûle le résidu de la nacelle, ainsi que toutes les matières combustibles qui peuvent être restées adhérentes au tube. Il faudra avoir soin de ne chauffer la substance que progressivement, de manière que le dégagement des gaz ne soit pas trop rapide et qu'il ne se rassemble pas de produits analogues aux goudrons dans la partie du tube comprise entre *b* et *c*. Cependant, les produits de condensation peuvent encore, avec quelque précaution, être brûlés dans le courant d'oxygène ; on procède, du reste, comme pour le coke.

Cette méthode peut aussi s'appliquer au dosage du soufre dans le caoutchouc vulcanisé. Cependant, le résidu contient souvent du sulfure de zinc, que l'on dosera en ajoutant du brome à l'acide chlorhydrique employé comme dissolvant.

Le procédé que je viens d'indiquer peut également être employé lorsqu'il s'agit de déterminer la quantité de soufre contenue dans le gaz d'éclairage. L'appareil étant rempli d'acide carbonique, on fait passer à travers le tube le volume de gaz que l'on a mesuré et on le brûle à la partie étranglée où afflue l'oxygène. Enfin, on fait encore une fois passer de l'acide carbonique dans l'appareil, de manière à refouler et brûler complétement le gaz d'éclairage. S'agit-il de doser le soufre dans les substances liquides, facilement volatiles, telles que le sulfure de carbone, on introduira la substance dans un petit tube en U, de 5 à 6 millimètres de diamètre (figure 3) ; ce tube sera pesé vide, puis rempli de la matière soumise à l'analyse, et fermé aux deux bouts. L'une des deux branches, celle qui servira à l'introduction du petit tube en U, sera très-faible, de manière qu'on puisse facilement briser la pointe dans le tube à combustion. On y arrivera facilement en plaçant dans l'intérieur de ce dernier quelques fragments de porcelaine. La partie étranglée étant chauffée au rouge, on fait passer de l'oxygène à travers le tube *x x*, on brise la pointe du tube en U et on chauffe le liquide doucement,

---

(1) Les deux tracés ponctués représentent un seul et même tube de caoutchouc.

(2) L'appareil est rempli d'acide carbonique pour éviter la formation d'un mélange explosible d'air et de gaz dégagés par les charbons de terre.

de telle façon qu'il arrive petit à petit à la place chauffée. Quand tout le liquide est sorti du tube en U, on fait passer dans ce dernier un courant très-lent d'acide carbonique. Dès qu'on n'aperçoit plus de combustion, l'opération est terminée. (La pointe du tube en U, en communication avec l'appareil à acide carbonique, doit être brisée sous le tube de caoutchouc, lorsqu'on a ouvert cet appareil.)

J'ai déjà fait valoir en faveur de ma méthode cette circonstance, que le liquide chlorhydrique de l'appareil d'absorption ne renferme aucune substance minérale fixe ; je ferai de plus observer que l'exactitude des résultats est satisfaisante, que l'exécution est relativement commode et rapide, et que ces deux dernières qualités sont sensibles, si l'on compare ce procédé à celui qui a été communiqué par W.-G. Mixter, au *Sillim. American Journal,* [3], 90.

Mon attention fut pour la première fois appelée sur la méthode de Mixter par une courte notice publiée dans le n° 42 du *Chemisches Centralblatt,* du 16 octobre 1872, et je m'empressai de me procurer le travail original. Le principe de la méthode est le même que celui de la mienne. Les dimensions de ce mémoire ne me permettent pas d'en faire ici l'analyse, d'autant plus que, sans dessin, il serait difficile d'expliquer l'appareil de Mixter, lequel, du reste, a été représenté et décrit par l'auteur de la manière la plus claire. Mixter emploie également l'oxygène et le brome ; cependant tous deux sont mélangés, et la substance sulfurée est chauffée dans un tube à combustion indépendant (!), et communiquant avec un récipient en verre qui contient l'oxygène et la vapeur de brome. L'appareil est très-fragile ; il ne comporte pas moins de 6 pièces de verre exigeant 6 bouchons et 7 trous.

Indépendamment de la difficulté que présente la manipulation de cet appareil compliqué, il faut en laver toutes les parties à la fin de l'opération et rassembler ainsi des quantités de liquide considérables. Je donne ci-dessous les résultats de quelques analyses exécutées d'après ma méthode :

MATIÈRES		QUANTITÉ EMPLOYÉE	SOUFRE VOLATIL, EN CENTIÈMES	SOUFRE DE LA CENDRE, EN CENTIÈMES
Cokes	*a*	2gr.5416	0.289	0.237
	b	1gr.4292	0.306	0.273
Charbons de terre	*a*	1gr.0180	7.780	.....
	b	1gr.8463	7.68	.....
Charbon brun...........	*a*	0gr.6391	2.103	0.103
	b	0gr.8228	2.134	0.098

Mon procédé est également applicable à l'analyse des pyrites, et je me réserve le développement du sujet, ainsi que toutes modifications de l'appareil pour des cas particuliers.

(*Laboratoire de chimie de la caisse des mines de* Bochum, novembre 1872.)

P.-S. — Voici quelques analyses nouvelles à l'appui de ma méthode :

MATIÈRE	QUANTITÉ EMPLOYÉE	CENTIÈMES DE SOUFRE VOLATIL	CENTIÈMES DE SOUFRE VOLATIL	SOUFRE TOTAL
Charbon brun... I. *a*.	0gr.8507	0.1403	0.2504	0.3907
I. *b*.	0gr.9426	0.1339	0.2552	0.3891
II. *a*.	0gr.8530	0.2092	0.2620	0.4712
II. *b*.	0gr.7935	0.2171	0.2456	0.4627
Cokes .... I. *a*.	0gr.9869	0.806	0.132	0.938
I. *b*.	0gr.8445	0.893	0.105	0.998
Matières ayant servi à l'épuration du gaz (Raseneiser Stein). I. *a*.	0gr.3032	27.57	.....	.....
I. *b*.	0gr.3415	22.49	.....	.....

On ne peut pas, par mon procédé, doser le soufre de la fonte, parce qu'elle se soude lorsqu'on la fait rougir dans un courant d'oxygène et que la combustion ultérieure du fer se trouve par là empêchée.

Pour doser le soufre du charbon de terre, du charbon brun et autres substances analogues, je n'emploie plus d'acide carbonique. L'air suffit ; il ne se forme pas de mélange gazeux explosible, si l'on a soin d'opérer avec quelques précautions. Toutefois, il est absolument nécessaire d'employer l'acide carbonique pour doser le soufre du sulfure de carbone ou du gaz d'éclairage. J'ajouterai que, pour retenir les vapeurs de brome et pour être certain que l'acide sulfureux soit complétement absorbé, je fais usage d'un second tube en U, à boules, qui contient de l'acide chlorhydrique très-étendu. Cet acide dissout très-facilement les vapeurs de brome qui se dégagent, et l'on peut récupérer l'acide bromochlorhydrique, quand il n'y a pas d'acide sulfurique dans le contenu du second tube en U.

COMPTES-RENDUS DES PROGRÈS CHIMIQUES.

Par Alfred Naquet.

Sur l'acide paramidocrésylsulfureux.

Par M. H. Van Pechmann.

L'acide paramidocrésylsulfureux a été déjà signalé par un certain nombre de chimistes. Il prend naissance, en même temps que l'acide orthosulfureux et l'acide disulfureux, lorsqu'on chauffe la paratoluidine à 100 degrés avec le double de son poids d'acide sulfurique fumant, en arrêtant la réaction lorsque le dégagement d'anhydride sulfureux devient abondant ; — si l'on chauffait plus longtemps, l'acide orthosulfureux et l'acide disulfureux prédomineraient dans le mélange. On verse le produit dans le double de son volume d'eau et il se forme une bouillie cristalline qu'on exprime entre plusieurs doubles de papier Joseph. L'acide métasulfureux forme des aiguilles jaunâtres, tandis que l'acide ortho est cristallisé en rhomboèdres. Il est, en outre, beaucoup plus soluble que ce dernier dans l'eau et dans l'alcool. Son sel de plomb est, par contre, beaucoup moins soluble que celui de l'acide ortho. On se fonde sur ces différences pour séparer ces deux acides. Quant à l'acide disulfureux produit, il ne se précipite pas lorsqu'on traite par l'eau le produit de l'action de la paratoluidine sur l'acide sulfurique et reste, par conséquent, dans les eaux-mères des deux précédents.

L'acide paramidocrésylmétasulfureux répond à la formule :

$$\left[C^6H^3(AzH^2)(SO^3H)(CH^3)\right]^2 + H^2O$$

Il cristallise en aiguilles jaunes dans l'eau bouillante et dans l'alcool ; précipité de ces sels, il est incolore. Il est presque insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther, et exige pour sa dissolution 10 parties d'eau bouillante (1). Ses cristaux s'affleurissent sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique ; ils se décomposent sans fondre lorsqu'on les chauffe. L'eau, à 130 degrés, dédouble cet acide en acide sulfurique et en paratoluidine. L'acide sulfurique, à 200 degrés, le transforme en un mélange d'acide orthosulfureux et d'acide disulfureux.

Sel de baryum $(C^7H^8AzSO^3)^2\overset{''}{Ba} + 3H^2O$. — Ce sel forme des lames hexagonales très-solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool ; il ne se déshydrate qu'à 130 degrés.

Sel de plomb $(C^7H^8AzSO^3)^2\overset{''}{Pb} + 2H^2O$. — Il se présente en aiguilles incolores et est moins soluble que le sel barytique.

Sel d'argent. — Il se présente en petites tables hexagonables anhydres peu solubles.

Fondu avec de la potasse, l'acide paramidocrésylmétasulfureux fournit de l'acide paraoxybenzoïque avec des traces d'acide protocatéchique.

---

(1) Nous donnons telles quelles les indications de l'auteur, mais il y a là contradiction avec le mode de séparation indiqué plus haut.

L'acide azoteux agit sur lui et le transforme en un dérivé diazoïque $C^6H^3 . CH^3SO^3Az^2$, soit qu'on le fasse arriver dans une solution aqueuse, soit qu'on le fasse arriver dans une solution alcoolique. Ce dérivé diazoïque cristallise en belles lames rougeâtres, qui deviennent incolores si l'on ajoute un peu d'acide azotique à la liqueur; il est décomposé par l'alcool bouillant lorsqu'on élève le point d'ébullition par la pression d'une colonne de 20 centimètres de mercure. Il se forme, dans ces conditions, de l'acide métacrésylsulfureux $C^6H^4 . CH^3 (SO^3 . H)$. Ce dernier, après purification, forme une masse cristalline déliquescente dont le *sel de baryum*, très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, cristallise en cristaux confus renfermant 2 molécules d'eau et dont le *sel de plomb*, $(C^7H^7SO^3)^2\overset{''}{Pb} + H^2O$, cristallise en mamelons radiés ou en petites aiguilles si la cristallisation a lieu dans l'alcool.

Le *chlorure crésylmétasulfureux* est une huile jaunâtre.

L'*amide* $C^7H^7SO^2 . AzH^2$ forme des tables rhombiques solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; elle fond vers 100 degrés.

Les données relatives à l'acide crésylmétasulfureux ne sont pas tout à fait conformes aux indications fournies par M. Müller.

ACIDE PARACRÉSYLOLMÉTASULFUREUX $C^6H^3 . OH . CH^3 . SO^3H$.

Ce corps prend naissance lorsqu'on fait bouillir, non plus avec de l'alcool, mais avec de l'eau, l'acide diazocrésylmétasulfureux dont nous avons parlé plus haut. Il forme un sirop incristallisable et donne difficilement des sels incolores. Le chlorure ferrique le colore en bleu.

Le *sel potassique* $C^7H^7SO^4K + 2H^2O$ se présente en lames brillantes.

Le *sel barytique neutre* $(C^7H^7SO^4)^2\overset{''}{Ba} + 2H^2O$ forme des tables transparentes anhydres.

Le *sel basique* $C^7H^6SO^4\overset{''}{Ba} + 2H^2O$ forme un précipité cristallin peu soluble.

Le *sel de plomb* est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il forme des aiguilles qui renferment 3 molécules d'eau de cristallisation ou des lamelles qui n'en renferment que 1 molécule $^1/_2$.

Fondu avec la potasse, l'acide paracrésylolmétasulfureux donne, comme l'acide crésylmétasulfureux, de l'acide paraoxybenzoïque mélangé avec des traces d'acide protocatéchique. L'acide azotique le transforme, à chaud, en *dinitroparacrésylol*, cristallisable dans l'alcool en aiguilles jaune citron fusibles à 84 degrés, formant des sels anhydres, bien cristallisés, et identique avec celui de MM. Martius et Wichelhaus, dont on trouvera la description dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XII, p. 476).

ACIDE PARABROMOCRÉSYLMÉTASULFUREUX $C^6H^3Br \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ SO^3H \end{matrix} \right\} + H^2O$.

Ce corps prend naissance lorsqu'on décompose l'acide diazocrésylmétasulfureux par l'acide bromhydrique. Pour le purifier, on le transforme en sel de plomb, on décompose le sel de plomb par l'acide sulfhydrique et l'on fait cristalliser dans l'eau l'acide mis en liberté. Il forme des lamelles ou des prismes qui perdent leur eau à 100 degrés.

Son *sel de baryum* $(C^7H^6BrSO^3)^2\overset{''}{Ba} + 7H^2O$ se présente en longs prismes très-solubles.

Son *sel de plomb* forme des aiguilles dures et incolores qui renferment 3 molécules d'eau de cristallisation.

Le *chlorure* cristallise dans l'éther en cristaux incolores, fusibles à 61 degrés.

L'*amide* $C^7H^6BrSO^2 . AzH^2$ se présente en aiguilles brillantes, fusibles à 147 degrés, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther.

ACTION DU BROME SUR L'ACIDE PARAMIDOCRÉSYLMÉTASULFUREUX.

Le brome en excès décompose l'acide paramidocrésylmétasulfureux en produisant de la dibromotoluidine et de la tribromotoluidine (1); si, au contraire, on n'emploie qu'une seule

(1) Cette dibromotoluidine, probablement identique à celle qu'a décrite M. Wroblewski, se présente en aiguilles fusibles à 74 degrés. La tribromotoluidine cristallise dans l'alcool en longues aiguilles fusibles à 113 degrés et sublimables.

molécule de brome, on obtient l'acide bromamidocrésylmétasulfureux

$$3\left[C^6H^2Br\left\{\begin{matrix}AzH^2\\CH^3\\SO^3H\end{matrix}\right.\right] + 2H^2O.$$

L'acide bromamidocrésylmétasulfureux cristallise en aiguilles jaunâtres, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il ne perd son eau de cristallisation qu'à 130 degrés.

Son *sel de potassium* forme des prismes volumineux anhydres.

Son *sel de baryum* $C^7H^2BrAzSO^3)^2\overset{\prime\prime}{Ba} + 2H^2O$ se présente en petites tables rhombiques brillantes, insolubles dans l'alcool.

Son *sel de plomb* est en aiguilles anhydres, brillantes, peu solubles dans l'eau froide.

Enfin, son *sel d'argent* cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles incolores.

Sous l'influence de l'acide azoteux, l'acide bromamidocrésylmétasulfureux fournit la combinaison diazoïque

$$C^6H^2BrCH^3 < \begin{matrix}SO^3\\Az\end{matrix} > Az$$

qui se présente sous la forme d'une poudre cristalline d'un brun rouge, que l'alcool, bouillant sous une augmentation de pression, transforme en acide bromocrésylmétasulfureux $C^6H^3Br.CH^3.SO^3H$ (masse cristalline incolore très-soluble).

Le *bromocrésylmétasulfite de potassium* $C^7H^6BrSO^3K$ forme des prismes transparents anhydres.

Le *bromocrésylmétasulfite de baryum* $(C^7H^6BrSO^3)^2\overset{\prime\prime}{Ba} + 3\,{}^1/_2\,H^2O$ se présente en longues aiguilles peu solubles.

Le *bromocrésylmétasulfite de plomb* forme de longues aiguilles, peu solubles à froid, qui renferment 3 molécules d'eau de cristallisation.

Le *chlorure bromocrésylmétasulfureux* cristallise dans l'éther en aiguilles qui fondent à 53 degrés.

L'*amide bromocrésylmétasulfureuse* cristallise, dans l'eau bouillante, en lamelles ou en aiguilles fusibles à 134 degrés, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide *bromocrésylorthosulfureux* décrit par M. Müller se rapproche de celui qui précède par son chlorure et son amide ; mais il s'en éloigne par l'eau de cristallisation de ses sels.

ACIDE ORTHONITRODIAZOCRÉSYLMÉTASULFUREUX $C^6H^2.AzO^2.CH^3 < \begin{matrix}Az\\SO^3\end{matrix} > Az$

Ce dérivé diazoïque se forme lorsqu'on introduit de l'acide paramidométasulfureux dans de l'acide azotique fumant et froid. On ajoute de l'eau et on laisse évaporer. On obtient ainsi de longues aiguilles violettes très-fragiles. Ce composé détone par la chaleur et par le choc. Traité par l'eau bouillante, il donne une solution violette, avec dégagement d'azote. Traité par l'alcool bouillant, il se transforme en acide orthonitrocrésylmétasulfureux, dont le *sel barytique* $(C^7H^6\overset{\prime\prime}{Az}O^2SO^3)^2\overset{\prime\prime}{Ba} + 2H^2O$ cristallise, par le refroidissement de ses solutions bouillantes, en brillantes lamelles, et dont le *sel ammonique* fournit, par réduction, l'acide orthoamidé :

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\CH^3\\SO^3H\end{matrix}\right\} + H^2O$$

Ce dernier cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles microscopiques et donne des sels solubles. Il fournit l'orthotoluidine lorsqu'on le distille avec la potasse.

ACIDE PARAMIDOCRÉSYLDISULFUREUX $C^6H^2\left\{\begin{matrix}AzH^2\\CH^3\\(SO^3H)^2\end{matrix}\right\} + H^2O$

Cet acide, qui se forme en même temps que les acides monosulfureux *méta* et *ortho*, est très-soluble, ainsi que ses sels. Sa solution ammoniacale n'est pas précipitée par l'azotate d'argent.

Le *sel de baryum* $C^7H^7Az(SO^3)^2\overset{''}{Ba} + 3H^2O$ se décompose en lamelles déliées et brillantes lorsqu'on ajoute de l'alcool à sa solution aqueuse concentrée. Les deux groupes SO^3H occupent très-probablement les places 2 : 3, car cet acide s'obtient en partant de l'un ou de l'autre des acides monosulfureux.

En résumé, par l'action de l'acide sulfurique fumant sur la paratoluidine, M. H. Van Pechmann a obtenu un dérivé disulfureux, l'acide paramidocrésyldisulfureux, et deux acides monosulfureux, l'acide paramidocrésylmétasulfureux et l'acide paramidocrésylorthosulfureux. Il a étudié les sels de l'acide disulfureux et de l'acide monométasulfureux, et a, en outre, fait agir l'acide azoteux sur ce dernier. Il a obtenu ainsi un dérivé diazoïque qui a fourni, par l'action de l'alcool bouillant, de l'eau bouillante et de l'acide bromhydrique, l'acide *métacrésylsulfureux*, l'acide *paracrésylolmétasulfureux* et l'acide *parabromocrésylmétasulfureux* respectivement.

M. Van Pechmann a fait aussi réagir le brome sur l'acide paramidocrésylmétasulfureux et a obtenu un acide bromamidé qui, lui aussi, a fourni un dérivé diazoïque sous l'influence de l'acide azoteux. Ce dérivé diazoïque se transforme en acide bromocrésylmétasulfureux par l'alcool bouillant, absolument comme le dérivé diazoïque non bromé se convertit, dans ces conditions, en acide crésylmétasulfureux.

Enfin, par l'action de l'acide azotique fumant et froid, M. Van Pechmann a préparé un autre dérivé diazoïque qu'il a nommé *acide orthonitrodiazocrésylmétasulfureux* et qui fournit l'*acide orthonitrocrésylmétasulfureux* par l'ébullition avec l'alcool.

M. Van Pechmann a étudié avec soin les dérivés de tous ces corps. Son travail ne pèche que par la contradiction que nous avons signalée au début de ce compte-rendu, en parlant de la solubilité de l'acide paramidocrésylmétasulfureux ; mais nous pensons que cette contradiction n'est qu'apparente et provient de ce que M. Van Pechmann s'est incomplétement expliqué.

(*Bulletin de la Société chimique*, t. XXIII, p. 75. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIII, p. 195.)

Production d'une substance analogue à l'albumine commune au moyen de la fibrine.

Par M. A. Gautier.

La solution du chlorure de sodium dans laquelle on a dissous de la fibrine du sang fraîchement précipitée jouit de propriétés qui ont fait supposer d'abord qu'elle renfermait une substance intermédiaire par ses propriétés entre l'albumine et la caséine. Mais M. Gautier, en éliminant le chlorure au moyen de la dialyse, a obtenu un liquide qui possède tous, ou presque tous, les caractères de l'albumine ordinaire. La chaleur le coagule ; il en est de même des acides minéraux et du perchlorure de mercure. La substance précipitée est identique, par sa composition, avec l'albumine pure. Une différence existe, cependant : le liquide synthétique de M. Gautier ne donne aucun précipité avec le sulfate de cuivre et l'azotate d'argent. En outre, il se coagule à 61 degrés, tandis que le blanc d'œuf ne se coagule qu'à 73 degrés. Mais M. Gautier a montré, en 1869, que le blanc d'œuf renferme deux modifications différentes de l'albumine, modifications dont l'une est coagulable entre 71 et 74 degrés, tandis que l'autre est coagulable entre 60 et 63 degrés.

Lorsque, dans le liquide débarrassé de chlorure par le dialyseur, on a coagulé l'albumine par la chaleur et filtré, la liqueur renferme une seconde substance qui n'est coagulable ni par la chaleur ni par l'acide acétique, mais que l'on peut obtenir soit en évaporant sa solution dans le vide, soit en la précipitant au moyen du molybdate d'ammonium. Cette seconde substance renferme des phosphates de magnésium et de calcium. C'est un des produits du dédoublement de la fibrine.

M. Gautier annonce qu'il se propose de l'étudier plus complétement.

(*Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXIX, p. 227.)

Action de l'oxygène électrolytique sur l'alcool vinique.

Par M. A. Renard.

Lorsqu'on soumet à l'action d'un courant électrique, produit par quatre ou cinq éléments de Bunsen, de l'alcool ordinaire acidulé par 5 pour 100 d'eau additionnée d'un quart de son poids d'acide sulfurique, on observe un abondant dégagement d'hydrogène au pôle négatif, tandis qu'il ne se dégage aucun gaz au pôle positif, la totalité de l'oxygène servant à oxyder l'alcool. Au bout de quarante-huit heures, en opérant sur 100 centimètres cubes, on arrête l'opération et l'on distille le liquide qui commence à bouillir vers 42 degrés et dont le point d'ébullition s'élève ensuite à 80 degrés.

On étend le liquide d'une solution concentrée de chlorure de calcium qui retient l'alcool, tandis qu'il vient surnager un liquide à odeur forte. Desséché avec un excès de chlorure de calcium et soumis à la distillation fractionnée, ce liquide fournit du formiate de méthyle, de l'aldéhyde, de l'acétate d'éthyle, de l'acétal, tous produits à la formation desquels on devait s'attendre, et un corps nouveau dont on ne pouvait prévoir la production : le *monoéthylate d'éthylidène*. Ce produit, comme l'acétal d'ailleurs, se trouve dans les premiers produits de la distillation, à cause de sa faible proportion dans le mélange, quoique son point d'ébullition (88-90 degrés) soit cependant relativement élevé.

Pour l'isoler, on fait bouillir, avec une solution concentrée de potasse caustique, dans un appareil à reflux, les produits volatils entre 43 et 60 degrés, afin de saponifier les éthers. Le liquide brunit fortement parce qu'il se forme de la résine d'aldéhyde. On le distille, on sursature le produit distillé par du chlorure de calcium et on le distille de nouveau. Le produit de la dissolution, traité par une petite quantité de chlorure de calcium en solution aqueuse, laisse alors surnager une huile légère que l'on dessèche sur du carbonate de potasse. Cette huile est un mélange d'un corps bouillant à 88-90 degrés et d'un second corps bouillant à 104 degrés. On sépare ces deux corps l'un de l'autre au moyen de la distillation fractionnée.

Le premier est un peu soluble dans l'eau, d'où le chlorure de calcium et le carbonate de potasse le séparent. Les alcalis ne l'altèrent pas ; les oxydants le transforment en acide acétique. On peut le considérer comme de l'acétal ou diéthylate d'éthylidène $\left.\begin{matrix} C^2H^5O \\ C^2H^5O \end{matrix}\right\} C^2H^4$, dans lequel C^2H^5 est remplacé par H, ce qui donne pour la formule du nouveau composé $\left.\begin{matrix} C^2H^5O \\ HO \end{matrix}\right\} C^2H^4$. C'est-à-dire ce qui fait de ce corps du monoéthylate d'éthylidène.

Le produit volatil à 104 degrés n'est autre que l'acétal.

Le résidu de la distillation de l'alcool oxydé renferme de l'acide sulfovinique. M. Renard a voulu savoir si cet acide se produisait simplement sous l'influence des $^5/_{100}$ d'acide sulfurique étendu ou si, en opérant à froid avec si peu d'acide, l'électrolyse était nécessaire à la réaction. Une expérience à blanc lui a démontré que l'acide sulfovinique ne se formait pas sans l'électrolyse, tandis qu'avec l'électrolyse il s'en produit une quantité qui correspond aux $^{60}/_{100}$ de l'acide employé.

Pour expliquer cette formation d'acide sulfovinique, M. Renard admet — mais c'est là une simple hypothèse — que l'oxygène naissant se porte sur l'hydrogène typique, mettant ainsi en liberté l'éthyle et l'oxygène de l'alcool. Le radical C^2H^5, agissant ensuite sur l'acide sulfurique, produirait de l'acide éthylsulfurique, de telle façon que cette réaction, bien qu'ayant lieu sous une influence oxydante, s'effectuerait sans absorption d'oxygène. Les équations suivantes expriment les vues de M. Renard.

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O\right)}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{2\,C^2H^5}_{\text{Éthyle.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}}$$

$$\underbrace{2\,C^2H^5}_{\text{Ethyle.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}} + \underbrace{2\left(SO^2\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.\right)}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{2\left(SO^2\left\{\begin{matrix} OC^2H^5 \\ OH \end{matrix}\right.\right)}_{\text{Acide sulfovinique.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{O}_{\text{Oxygène.}}$$

Il est impossible de se prononcer sur cette supposition.

(*Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, janvier 1875, t, LXXX, p. 105.)

Action de l'oxygène électrolytique sur l'alcool méthylique.

Par M. A. Renard.

Dans le mémoire ci-dessus, M. Renard a eu en vue d'étudier l'action de l'oxygène électrolytique sur l'alcool ordinaire. Dans celui-ci, ce chimiste décrit les résultats analogues qu'il a obtenus en remplaçant, dans ces expériences, l'alcool vinique par l'alcool méthylique. Dans cette action, il se dégage toujours une quantité, assez faible d'ailleurs, d'un mélange gazeux qui ne renferme pas d'oxygène libre, et qui est constitué par un peu d'anhydride carbonique et par un autre gaz soluble dans l'eau qui paraît être de l'oxyde de méthyle.

Le liquide d'où ce mélange gazeux s'est séparé renferme du formiate de méthyle, du méthylal et de l'acétate de méthyle ; on n'y trouve pas d'aldéhyde méthylique. Quant au méthylal, il est un des produits principaux de la réaction et cette méthode permet d'en préparer des quantités assez considérables. Pour l'extraire, on distille l'alcool méthylique après son oxydation, on soumet le produit distillé à l'action du chlorure de calcium, et l'on traite par une solution concentrée et bouillante de potasse caustique, dans un appareil à reflux, le liquide qui en résulte. L'acétate et le formiate de méthyle que ce liquide renferme se saponifient, et, en distillant, on obtient du méthylal pur bouillant à 42 degrés. Ce corps ne peut être mélangé qu'avec de l'alcool méthylique dont on le débarrasse facilement au moyen du chlorure de calcium qui absorbe ce dernier.

Si l'on fait usage d'esprit de bois du commerce, il faut, après la saponification, agiter le liquide avec du bisulfite de sodium afin d'éliminer l'acétone qu'il renferme. Si, au contraire, on fait usage d'alcool méthylique pur, cette opération est inutile.

Le composé dont la présence est le plus difficile à concevoir, quoiqu'elle ait été constatée d'une manière qui ne laisse aucun doute, est l'acétate de méthyle, parce qu'on ne voit pas trop au premier abord comment l'acide acétique $C^2H^4O^2$ se forme par l'oxydation de l'alcool méthylique CH^4O. M. Renard essaie d'interpréter cette formation de la manière suivante.

On sait que l'oxyde de carbone, chauffé avec les alcalis hydratés, fixe les éléments de l'eau et se convertit en acide formique, suivant l'équation :

$$\underbrace{CO}_{\text{Oxyde de carbone.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}COH\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Acide formique.}}$$

L'alcool méthylique n'est pas autre chose que de l'eau dans laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par un groupe méthyle CH^3 :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Eau.}} \qquad\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Alcool méthylique.}}$$

D'autre part, l'acide acétique n'est pas autre chose que de l'acide formique dont 1 atome d'hydrogène est remplacé par du méthyle :

$$\underbrace{C\left\{\begin{matrix}H\\O''\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{Acide formique.}} \qquad\qquad \underbrace{C\left\{\begin{matrix}CH^3\\O''\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{Acide méthylformique ou acétique.}}$$

Si donc on parvenait à fixer l'oxyde de carbone sur l'alcool méthylique, on obtiendrait de l'acide acétique, tout comme on obtient de l'acide formique en le fixant sur les éléments de l'eau :

$$\underbrace{CO}_{\text{Oxyde de carbone.}} + \underbrace{H.OH}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C\left\{\begin{matrix}H\\O\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{Acide formique.}}$$

$$\underbrace{CO}_{\text{Oxyde de carbone.}} + \underbrace{CH^3.OH}_{\text{Alcool méthylique.}} = \underbrace{C\left\{\begin{matrix}CH^3\\O\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{Acide méthylformique ou acétique.}}$$

Or, il se dégage de l'oxyde de carbone dans l'action de l'oxygène électrolytique sur l'hydrate de méthyle. Ne peut-on admettre que cet oxyde se forme aux dépens de l'alcool méthylique en vertu de l'équation :

$$\underbrace{CH^3.OH}_{\text{Alcool méthylique.}} + \underbrace{2O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{2H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{CO}_{\text{Oxyde de carbone.}}$$

et qu'une très-faible partie de ce corps se dégageant à l'état de liberté, la plus grande partie se fixe à l'état naissant sur l'alcool méthylique inaltéré et le convertit en acide formique?

Il n'y a évidemment rien d'impossible dans cette théorie; mais comme le fait de la production de l'acide acétique par l'oxydation de l'alcool méthylique est le premier cas bien constaté de la complication d'une molécule par voie d'oxydation, il y a lieu de se demander si l'alcool méthylique ne renfermait pas de l'acétone, à l'oxydation de laquelle l'acide acétique serait dû. S'il est absolument démontré qu'il n'en renfermait pas, il faudra bien adopter la théorie de M. Renard; mais jusque-là, et à cause de la singularité du fait observé, nous émettons des doutes.

Si la théorie de M. Renard est vraie, on doit pouvoir faire la synthèse de l'acide acétique en chauffant à 100 degrés l'oxyde de carbone avec le méthylate de sodium, et jusqu'à ce jour ce genre de réactions n'a pas réussi.

Le résidu de la distillation de l'alcool méthylique oxydé renferme de l'acide méthylsulfurique, et M. Renard a constaté, comme il l'avait fait antérieurement pour l'hydrate d'éthyle, en opérant à froid et avec de l'acide sulfurique très-étendu, que cette éthérification était due à l'oxygène naissant et non point à l'action exclusive de l'acide sulfurique.

(*Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXX, p. 236.)

Action du sulfure de carbone sur les hydrates de calcium, de baryum, de magnésium et de zinc.

Par M. D. Walker.

Lorsqu'on agite le sulfure de carbone avec un lait de chaux, il se forme des aiguilles d'un rouge orangé brillant, qui répondent à la formule :

$$\overset{''}{Ca}CS^3.2\overset{''}{Ca}H^2O^2 + 6H^2O.$$

Le sulfocarbonate basique de calcium ainsi produit est insoluble dans le sulfure de carbone et dans l'alcool. Il se dissout un peu dans l'eau. Traité par les acides, il donne de l'acide sulfocarbonique $(CS^3)''H^2$ sous la forme de gouttelettes huileuses.

Les hydrates de magnésium et de baryum donnent naissance à des sels correspondants. L'hydrate de zinc n'agit pas sur le bisulfure de carbone.

(*Chemical News*, t. XXX, p. 28.)

Sur l'iodure d'éthylène.

Par M. E. Gustavson.

M. Gustavson avait réussi, on s'en souvient, à préparer le tétra-iodure de carbone en faisant agir le tétrachlorure de carbone sur le chlorure d'aluminium. Encouragé par ce succès, il a essayé de préparer, par le même moyen, l'iodure d'éthylidène, et il y a réussi. La réaction est si violente qu'il est indispensable de diluer l'iodure d'aluminium avec du sulfure de carbone et de refroidir le mélange à 0 degré pendant qu'on y ajoute le chlorure d'éthylidène goutte à goutte. Quand la quantité théorique du chlorure a été ajoutée, on laisse reposer le mélange pendant une nuit, puis on le distille.

L'iodure d'éthylidène ainsi préparé possède une densité de 2.84 à 0 degré et bout entre 178 et 179 degrés en se décomposant en partie. Il se confond, par ses propriétés, avec la substance qu'a décrite M. Berthelot, et que ce chimiste a préparée par l'action de l'acide iodhydrique sur l'acétylène. Soumis à l'action d'une solution alcoolique de potasse, il donne naissance à de l'iodure de vinyle ou d'éthényle C^2H^3I (éthylène iodé) qu'on peut précipiter de sa solution alcoolique par l'eau, dans laquelle il est insoluble. Il se forme en même temps une grande quantité d'acétylène.

Le point d'ébullition de l'iodure de vinyle est situé à 55.5-56 degrés; sa densité = 2.08 et se confond ainsi avec celle qui a été trouvée pour l'iodure d'éthylène.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux qui ont été publiés par M. Séménoff. Ce chimiste affirme, en effet, avoir obtenu un isomère de l'iodure de vinyle par l'action de la potasse en solution alcoolique sur le diiodure résultant de la combinaison directe de l'acide iodhydrique avec l'acétylène.

(*Annales de chimie et de physique* [5], t. II, p. 397.)

Éthers du glycol propylénique normal.

Par M. E. Reboul.

M. Reboul a préparé et décrit le diacétate, le dibenzoate, le monovalérate et le divalérate, enfin la monochlorhydrine correspondant au glycol propylénique normal. Il a, en outre, préparé l'oxyde de propylène normal et des polymères de cet oxyde qu'il n'a point séparés et décrits spécialement.

Diacétate propylénique $\left\{\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l}O.C^2H^3O\\ H^2\end{array}\right. \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l}H^2\\ O.C^2H^3O\end{array}\right.\end{array}\right\}$ — Pour préparer ce corps, M. Reboul chauffe pendant vingt heures, à 100 degrés, du bromure de propylène normal bouillant à 165 degrés (corrigé) avec une quantité d'acétate de potasse légèrement supérieure à son propre poids et avec un poids d'alcool égal à celui des deux substances précédentes mélangées. L'alcool doit être à 82 degrés centésimaux. Il se dépose du bromure de potassium qu'on sépare, par le filtre, de la solution alcoolique du diacétate propylénique et l'on chauffe la liqueur filtrée au bain d'huile, de manière à la débarrasser entièrement de l'alcool qu'elle renferme. On décante le liquide qui reste pour le séparer d'un dépôt très-peu abondant de bromure potassique et on le distille. La portion qui passe entre 205 et 215 degrés constitue le diacétate de propylène.

On peut encore obtenir ce composé en chauffant, pendant trente-six heures, à 100 degrés, en présence de l'acide acétique cristallisable, 2 molécules d'acétate d'argent sec avec 1 molécule de bromure de propylène normal.

Le diacétate de propylène normal est un liquide huileux et incolore. Sa densité est de 1.07 à 19 degrés. Il se dissout dans huit à dix fois son volume d'eau et bout entre 209 et 210 degrés (corrigé).

Dibenzoate de propylène normal $\left\{\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l}O.C^7H^5O\\ H^2\end{array}\right. \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l}H^2\\ O.C^7H^5O\end{array}\right.\end{array}\right\}$ — On prépare cet éther en chauffant, pendant quatre jours, à 100 degrés, avec de l'éther anhydre, dans un vase clos, 1 molécule de bromure de propylène normal avec 2 molécules de benzoate d'argent sec. On filtre le liquide à l'ouverture des tubes pour en séparer le bromure d'argent, on l'agite avec de la chaux éteinte et on le filtre de nouveau, après quoi on l'abandonne à l'évaporation spontanée. On termine enfin en plaçant le produit sous une cloche au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique. On obtient ainsi des masses d'aiguilles qui fournissent des cristaux en forme de plaques lorsqu'on les purifie par une nouvelle cristallisation. Cet éther fond à 53 degrés, mais éprouve le phénomène de la surfusion à ce point que, de 53 degrés, on peut le refroidir

jusqu'à 23 et le conserver pendant plusieurs jours, à cette température, sans qu'il se solidifie.

Valérates. — Lorsqu'on chauffe à 100 degrés, pendant cinq jours, un mélange fait en proportions moléculaires de bromure de propylène normal et de valérate d'argent, de l'acide valérique devient libre en même temps qu'il se forme un liquide volatil entre 255 et 280 degrés. Ce liquide est un mélange de deux valérates de propylène, dont l'un, le *monovalérate*, ou mieux l'*hydrovalérate* $\left\{\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} O.OC^5H^9O \\ H^2 \end{array}\right. \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ OH \end{array}\right. \end{array}\right\}$ bout à la température de 260 degrés, tandis que l'autre, le *divalérate* $\left\{\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} OC^5H^9O \\ H^2 \end{array}\right. \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ OC^5H^9O \end{array}\right. \end{array}\right\}$ bout à 280 degrés. L'un et l'autre sont des corps huileux, insolubles dans l'eau.

Chlorhydrines propyléniques. — Lorsqu'on chauffe pendant cinq ou six heures, à 100 degrés, dans un tube scellé à la lampe, du glycol propylénique normal préalablement saturé par de l'acide chlorhydrique gazeux, il se forme de l'eau et de la monochlorhydrine propylénique d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{\left\{\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ OH \end{array}\right. \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ OH \end{array}\right. \end{array}\right\}}_{\text{Glycol propylénique.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} = \underbrace{\left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{\left\{\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} OH \\ H^2 \end{array}\right. \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ Cl \end{array}\right. \end{array}\right\}}_{\text{Monochlorhydrine du propylglycol.}}$$

Il se forme en même temps de la dichlorhydrine propylénique ou chlorure de propylène normal. La réaction qui donne naissance à ce dernier corps est identique à la précédente, avec cette seule différence que 1 molécule d'acide chlorhydrique, au lieu d'agir sur 1 molécule de propylglycol, en éliminant de l'eau, agit de la même manière sur 1 molécule de monochlorhydrine propylénique déjà formée.

Quand l'opération est terminée, on trouve deux couches de liquide superposées. La couche inférieure, séparée et rectifiée, est identique avec le chlorure de propylène normal. La couche supérieure, au contraire, donne, lorsqu'on la rectifie, un liquide huileux, bouillant à 160 degrés (corrigé), soluble dans l'eau, d'une densité de 1 132 à 17 degrés. Ce liquide constitue la monochlorhydrine propylénique $C^3H^6\left\{\begin{array}{l} OH \\ Cl \end{array}\right.$ dont nous avons donné plus haut la formule de constitution.

Oxyde de propylène normal et polyoxypropylènes. — La monochlorhydrine propylénique se convertit, par l'action de la potasse, en oxyde de propylène, surtout si l'on emploie de la potasse solide. Il suffit de dessécher et de distiller le produit pour en obtenir cet oxyde pur. Si, au contraire, on ajoute de l'eau au liquide avant de le distiller, l'oxyde de propylène se convertit en produits polymériques.

(*Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXIX, p. 173.)

Recherches sur l'acide trichloracétique et les trichloracétates.

Par M. ARTHUR DE CLERMONT.

Les expériences de M. de Clermont sur l'acide trichloracétique sont commencées depuis plusieurs années. Déjà en 1871, ce chimiste a publié un travail (1) dans lequel il décrivait les

(1) *Gazetta chimica italiana*, t. I[er], p. 239.

trichloracétates de baryum, de strontium, de calcium, de sodium, et, en 1872 (1), un second travail dans lequel il a décrit les trichloracétates de potassium, de lithium et de magnésium. Enfin, dans une troisième communication, datée de 1874 (2), il a décrit la trichloracétylurée. Le mémoire des *Annales de chimie* que nous analysons en ce moment renferme l'exposition détaillée de ces diverses recherches.

M. de Clermont décrit d'abord les diverses méthodes à l'aide desquelles on peut se procurer l'acide trichloracétique : action directe du chlore sur l'acide acétique (Dumas); oxydation du chloral par l'acide azotique (Kolbe) ; action de l'eau sur le chlorure de trichloracétyle (Malaguti). Ces diverses méthodes fournissent toutes un produit dont la purification est difficile. M. de Clermont a été, par suite, conduit à modifier le procédé de Kolbe. Il mélange du chloral avec trois ou quatre fois son poids d'acide azotique fumant et abandonne le mélange à l'action directe des rayons solaires. L'exposition doit durer pendant un laps de temps qui varie entre trois et quinze jours, suivant le degré de la température et l'intensité de la radiation solaire. On distille ensuite. La température s'élève peu à peu jusqu'à 195 degrés, point où elle devient constante. En changeant le récipient à ce moment, on obtient un liquide distillé clair qui se solidifie à 44°.8 en développant assez de chaleur pour qu'un thermomètre, plongé dans le liquide, monte jusqu'à 52°.4. Les trichloracétates sont presque tous cristallisables, mais se décomposent lorsqu'on soumet leurs solutions aqueuses à l'action de la chaleur. On les obtient cristallisés en évaporant leurs solutions à froid sur la chaux caustique ou sur l'acide sulfurique, ou bien encore en exposant leurs solutions saturées aux températures différentes de la nuit et du jour.

Outre les méthodes ordinaires de préparation de ces sels, méthodes qui consistent à neutraliser l'acide par les carbonates ou par les oxydes métalliques, l'auteur décrit un procédé spécial qui lui a permis d'obtenir le trichloracétate de potassium et qui consiste à oxyder le chloral en solution alcaline par le permanganate potassique. Les trichloracétates de *fer* et de *cobalt* ne sont pas cristallins; les trichloracétates neutres de *potassium*, de *calcium* et de *thallium*, tout comme le *sel mercurique*, cristallisent en aiguilles; les trichloracétates acides de *potassium*, d'*ammonium* et de *thallium* donnent des cristaux octaédriques; les sels neutres d'*ammonium*, de *lithium*, de *strontium*, de *nickel* et de *plomb* forment des cristaux prismatiques; ceux de *baryum*, de *zinc* et d'*argent* de petites tables. Le *trichloracétate de sodium* ressemble beaucoup à l'acétate, et le *trichloracétate de cuivre* a une forme semblable à celle du sulfate de cuivre. Les sels de *magnésium* et d'*aluminium* forment des croûtes cristallines.

Lorsqu'on mélange des solutions alcooliques d'acide trichloracétique et d'urée, il se dépose des plaques fragiles de *trichloracétate d'urée* $COH^4Az^2 . C^2Cl^3O(OH)$.

Chauffé à 120 degrés dans une cornue avec de l'anhydride phosphorique, après avoir été desséché seul à 40 degrés, le trichloracétate d'urée fournit la *trichloracétylurée* $CH^3(C^2Cl^3O)Az^2O$. Ce produit distille. On dissout tout ce qui a distillé dans de l'alcool à $^{90}/_{100}$ chaud et l'on abandonne au refroidissement. La trichloracétylurée se dépose alors sous la forme de plaques micacées solubles dans l'eau froide et insolubles dans l'eau chaude. On peut encore préparer ce corps en chauffant avec modération 1 molécule de chlorure de trichloracétyle avec 1 molécule d'urée. Chauffée dans un tube fermé par un bout, cette urée composée se sublime en partie. Elle ne précipite ni l'azotate mercurique ni l'azotate d'argent. Les réactions qui lui donnent naissance peuvent être exprimées par les équations suivantes :

$$\underbrace{C^2Cl^3O.OH,CH^4Az^2O}_{\text{Trichloracétate d'urée.}} = \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{CH^3(C^2Cl^3O)Az^2O}_{\text{Trichloracétylurée.}}$$

$$\underbrace{CH^4Az^2O}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^2Cl^3O.Cl}_{\text{Chlorure de trichloracétyle.}} = \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{CH^3(C^2Cl^3O)Az^2O}_{\text{Trichloracétylurée.}}$$

(*Annales de chimie et de physique* [5], t. II, p. 401.)

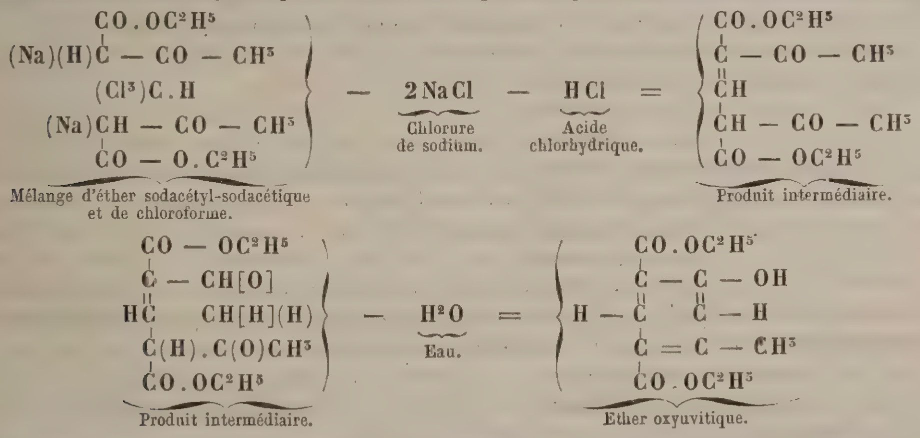
(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXIV, p. 962.
(2) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXVIII, p. 848.

Action du chloroforme sur l'éther sodacétique.

Par MM. A. Oppenheim et S. Pfaff.

MM. Oppenheim et Pfaff avaient pensé qu'en soumettant à l'action du chloroforme soit l'*éther monosodacétique* de Frankland et Duppa $CH^2Na\text{-}CO.OC^2H^5$, soit l'éther monosodacétylacétique des mêmes chimistes, $CNaH(CO\text{-}CH^3)\text{-}CO.OC^2H^5$, ils donneraient naissance à un nouvel acide $C^4H^7(CO^2H)^3$, qui dériverait de l'acide carballylique par un accroissement de CH^2 et qui résulterait de la réunion en une seule molécule de trois molécules de l'un ou l'autre de ces éthers soudées ensemble par le résidu trivalent $(CH)'''$ du chloroforme.

Cette vue ne s'est pas réalisée. Dans une cornue renfermant un mélange d'éther acétique et sodacétique, et surmontée d'un réfrigérant de Liebig renversé, on a introduit une quantité de chloroforme correspondante au sodium employé, et l'on a modéré, en refroidissant la cornue au début, la violence de la réaction. Quand la réaction s'est calmée, on a chauffé, au contraire, la cornue au bain-marie pour la rendre complète. L'éther ainsi formé n'étant pas distillable, on l'a saponifié par la soude et l'on a traité le sel sodique par l'acide chlorhydrique qui y a fait naître un précipité floconneux et coloré. On a lavé ce précipité à l'eau froide, on l'a dissous dans l'eau tiède et l'on a décoloré la solution par du charbon animal, après quoi on l'a abandonnée à la cristallisation. L'acide forme alors des aiguilles soyeuses, petites, incolores, légères, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il répond à la formule $C^9H^8O^5$ et il est bibasique. Ses *sels de baryum* et *de calcium* renferment 1 molécule $^1/_2$ d'eau ; son *sel d'argent* est un précipité floconneux peu soluble dans l'eau ; le *sel de cuivre* est vert ; le *sel potassique* renferme 1 molécule d'eau ; les *sels ferriques* donnent, avec le sel de baryum, un précipité rouge foncé et, avec l'acide libre, un précipité d'un rouge violet. Cette réaction rapproche le nouvel acide de la série aromatique. Ce rapprochement résulte encore de ce fait que, lorsqu'on distille le sel barytique avec un excès de chaux, on obtient du crésol presque en quantité théorique. Le nouvel acide contient donc les éléments de l'acide uvitique $C^9H^8O^4$, plus 1 atome d'oxygène, d'où le nom d'*acide oxyuvitique* que lui donnent ses auteurs. Bæyer, en effet, a obtenu, comme on le sait, du toluène au moyen de l'uvitate barytique par un procédé identique à celui qui fournit du crésol (oxytoluol) en partant de l'oxyuvitate. Il est probable, suivant MM. Oppenheim et Pfaff, que les réactions qui donnent naissance à la formation de l'éther oxyuvitique doivent être exprimées par les équations suivantes :



Si cette interprétation est exacte, l'acide oxyuvitique, dans lequel les groupes substitués occupent les places (1 : 2 : 4), ne correspond pas à l'acide uvitique ordinaire (1 : 2 : 5, Fittig), mais à un isomère de ce dernier.

Il est probable que l'acide déhydracétique de Geuther est un autre produit de transition entre la série grasse et la série aromatique. Il rougit, en effet, le perchlorure de fer et sa formule probable fait présumer que c'est un isomère de l'acide orsellinique.

(*Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXIX, p. 160.)

Recherches sur la mannite.

Par M. Léo Vignon.

Le travail de M. Léo Vignon commence par un historique de ce que nous savons jusqu'à ce jour relativement à la découverte, aux sources, aux propriétés et à la composition de la mannite. Il est ensuite divisé en trois chapitres, et la première partie de chacun de ces chapitres est consacrée à l'histoire de la question qui y est plus spécialement traitée.

I. — Action de la mannite sur la lumière polarisée.

Seule, la mannite n'exerce pas d'action sensible sur la lumière polarisée ; mais lorsqu'on examine ce sucre à l'appareil de Soleil, après avoir additionné sa solution d'acide borique, et sous une colonne de 200 millimètres de long, on obtient une déviation constante de + 1°.20. Si l'on neutralise l'acide borique par le carbonate de baryum, la déviation s'accroît encore et atteint + 5°.04. Dissout-on directement le borax dans une solution aqueuse de mannite, le liquide devient fortement dextrogyre ; les autres borates déterminent également le pouvoir rotatoire de la mannite, mais à des degrés divers. Dans tous les cas, un même poids d'acide borique accroît beaucoup plus le pouvoir rotatoire de la mannite si cet acide est à l'état de combinaison saline que s'il est à l'état de liberté. La solution mannitoborique saturée donne avec le rayon jaune une déviation de $\alpha = + 1°.38$; la même solution, neutralisée par le carbonate de soude, possède un pouvoir rotatoire moléculaire de $\alpha = + 5°.83$, de $\alpha = + 6°.63$ lorsque la neutralisation est faite par du carbonate de potasse, et de $\alpha = + 6°.73$ quand elle est faite par le carbonate d'ammonium. Les borates insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'acide chlorhydrique, déterminent des déviations identiques à celles que produit l'acide borique libre ; les borates difficilement solubles, comme le sel basique de chaux, donnent lieu à des déviations intermédiaires ; mais pour chacun de ces sels, le pouvoir rotatoire produit est immédiat et permanent.

Les arséniates développent également le pouvoir rotatoire dans les solutions de la mannite et il est probable qu'on décrira beaucoup d'autres substances agissant d'une manière analogue.

L'acide arsénique libre détermine, dans les solutions de mannite, une déviation qui va s'accroissant avec le temps. Ainsi, dans une solution mannitique qui renfermait un poids d'eau égal à 6,3589 fois celui de la mannite on a ajouté exactement 10 pour 100 en poids d'acide arsénique. La détermination du pouvoir rotatoire, relativement au rayon jaune, et sous une épaisseur de 200 millimètres, a donné :

Après une heure...............	$\alpha = + 0°.3224$
Après vingt-quatre heures.......	$\alpha = + 1°.1090$

La solution étant ensuite neutralisée peu à peu par du carbonate de sodium, dont on n'introduisait que 5 centigrammes chaque fois, on a trouvé :

Après la première addition	$\alpha = + 0°.1674$
Après la deuxième —	$\alpha = + 11°.2059$
Après la troisième —	$\alpha = - 11°.7642$

On a ensuite préparé 40 grammes d'une solution mannitique identique à la précédente et on l'a additionnée de 2 grammes d'arséniate neutre de sodium, après quoi on l'a examinée sous une épaisseur de 200 millimètres. La déviation a été de $\alpha_y = + 0°.3574$; mais elle n'a atteint son maximum qu'au bout d'un certain temps, tandis qu'avec l'arséniate trisodique la déviation paraît atteindre son maximum tout de suite.

L'arséniate de potassium accroît avec le temps, et dans une proportion qui varie avec la quantité du sel employée, le pouvoir rotatoire de la mannite. Ainsi, dans quatre solutions d'une même concentration (rapport de l'eau à la mannite 6.3589), on a ajouté des poids différents d'arséniate monopotassique, et l'on a examiné chacune de ces solutions après cinq jours. Les résultats ont été les suivants :

I.	$\beta^1 = 0°.036$	$\alpha = - 4°.22$
II.	$\beta^2 = 0°.049$	$\alpha = - 8°.46$
III.	$\beta^3 = 0°.060$	$\alpha = - 11°.59$
IV.	$\beta^4 = 0°.072$	$\alpha = - 16°.30$

β représente le poids d'arséniate potassique contenu dans chacune des solutions.

Une cinquième solution pour laquelle β égalait 0°.083 s'est entièrement solidifiée en trois jours, mais sans rien perdre de sa transparence. On peut aisément préparer cette substance en saturant à la fois de l'eau bouillante par la mannite et par l'arséntate monopotassique. Par le refroidissement, le liquide se solidifie et forme un verre transparent, assez friable, très-lévogyre. Le composé mannito-arsenico-potassique se dissout lentement dans l'eau, en formant une solution acide. M. Léo Vignon en conclut que, sous l'influence de l'acide arsénique ou de l'arséniate monopotassique, la mannite subit un commencement d'éthérification.

Détermination du pouvoir rotatoire moléculaire de la mannite. — La méthode employée est la même dont s'est servi M. Biot pour déterminer le pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide tartrique. Elle est fondée sur la comparaison des déviations produites par une série de solutions mannitoboriques dans lesquelles, le rapport de l'eau à la mannite demeurant constant, la proportion d'acide borique allait toujours en croissant. Le résultat du calcul donne, pour le pouvoir rotatoire moléculaire de la mannite en solution aqueuse concentrée au degré indiqué plus haut :

$$\alpha = + 0°.8255.$$

II. — Mannitane.

Ce composé a été préparé au moyen de la mannite par l'action d'une quantité d'acide sulfurique concentré égale à la moitié du poids de ce sucre, à la température de 125 degrés (au-dessous de cette température, l'action est trop lente; au-dessus, la mannite noircit et l'on n'obtient que de faibles quantités de mannitane impure) ; le mélange doit être agité de temps en temps. La masse brunit un peu et se liquéfie. Au bout de deux heures, on la laisse refroidir et on la neutralise ensuite par du carbonate de baryum ; on l'épuise enfin par l'alcool absolu, on filtre, on évapore et l'on dessèche à 120 degrés. Par cette méthode, on obtient la mannitane sous la forme d'une masse visqueuse, légèrement brune, d'une saveur sucrée et d'une odeur qui rappelle celle du caramel. 20 grammes de mannite fournissent de 12 à 15 grammes de ce produit.

La formation de la mannitane, par ce procédé, est due à la déshydratation directe de la mannite par l'acide sulfurique et non à la formation d'acide sulfomannitique qui se résoudrait ensuite en acide sulfurique et en mannitane. En effet, lorsqu'on chauffe à 125 degrés le sulfomannitate de baryum préparé en neutralisant, au moyen du carbonate barytique, le produit de l'action de l'acide sulfurique sur la mannitane, celui-ci devient acide et si, au bout de deux ou trois heures, on le sature de nouveau par le carbonate de baryum, les produits qui en résultent sont le sulfate de baryum et la mannitane ; mais si l'on mélange dès l'abord le sulfomannitate avec un excès de carbonate de baryum, de façon à ce que le liquide ne cesse jamais d'être neutre, l'acide sulfurique trouvant à se saturer au fur et à mesure qu'il devient libre, on n'obtient que du sulfate de baryum et de la mannite sans la moindre trace de mannitane. Il est donc évident que le sulfomannitate en se décomposant ne donne que de la mannite, et que la mannitane obtenue dans le premier cas est due simplement à la déshydratation de la mannite par l'acide sulfurique devenu libre pendant la décomposition.

Le pouvoir rotatoire moléculaire de la mannitane a été trouvé égal à :

$$(\alpha)y = + 36°.5.$$

Nitromannitane. — On obtient ce corps en dissolvant 1 partie de mannitane dans un mélange de 10 parties d'acide sulfhydrique et de 4 $^1/_2$ parties d'acide azotique de 1.50 de densité.

Le mélange ayant été abandonné à lui-même pendant un quart d'heure à une basse température, on l'a ensuite versé dans une grande quantité d'eau. Il s'est formé un précipité blanc qui, lavé à l'eau, desséché et épuisé par l'éther, a abandonné de la nitromannitane à ce liquide. La solution éthérée a été évaporée et concentrée dans le vide.

Chauffée peu à peu, la nitromannitane dégage des vapeurs nitreuses, se boursoufle et brûle rapidement en laissant un résidu charbonneux. Elle fait explosion lorsqu'on la percute fortement avec un marteau. L'alcool et l'éther la dissolvent. Son pouvoir rotatoire moléculaire, déterminé sur la solution éthéroalcoolique, est de :

$$(\alpha)y = + 53°.26.$$

Il est impossible d'analyser la nitromannitane à cause de sa tendance à détoner quand on la chauffe; mais l'analogie porte à admettre pour elle la formule :

$$C^6H^7(AzO^2)^5O^5.$$

Chauffée avec une solution de soude caustique, la nitromannitane se convertit en une masse gommeuse noirâtre qui n'est pas explosible par la percussion et qui ne renferme ni mannite ni mannitane. Avec le sulfure d'ammonium, elle régénère la mannitane.

III. — Action de l'eau en vases clos et à différentes températures sur la mannite.

1° Lorsqu'on chauffe la mannite avec la moitié de son poids d'eau pendant quatre heures, à 280 degrés, dans un tube scellé à la lampe, il se produit un liquide jaune translucide qui renferme des flocons bruns en suspension; il ne se dégage aucun gaz lorsqu'on ouvre le tube. Si l'on élève la température jusqu'à 295 degrés, il se forme de la mannitane.

2° En évaporant au bain-marie la solution aqueuse obtenue à 280 degrés, après l'avoir filtrée, et en poussant à la fin la température jusqu'à 120 degrés, on donne naissance à un sirop épais qui renferme des cristaux de mannite. Ce sirop, épuisé par l'alcool absolu, donne une liqueur qui, évaporée et portée à la température de 120 degrés, donne une masse visqueuse jaunâtre et lévogyre. Exposée à l'air soit sec, soit humide, ou à l'hydrogène ou à l'oxygène secs ou humides, elle donne des cristaux lévogyres qui, par conséquent, ne sont point constitués par de la mannitane. Ces cristaux sont insolubles dans l'alcool absolu; ils paraissent cependant avoir préexisté dans la masse primitive et avoir été entraînés dans la dissolution alcoolique par le grand excès de la substance visqueuse qui, elle, s'y dissout facilement. Au bout d'un mois environ, la masse cesse d'abandonner des cristaux. Si l'on enlève ceux-ci de temps à autre et que, quand il ne s'en forme plus, on traite ce qui reste par l'alcool absolu, on obtient une solution. Celle-ci étant évaporée laisse un résidu. Chauffé pendant quelques instants avec de l'eau bouillante, ce dernier se dissout. La liqueur filtrée sur du noir animal, puis évaporée à siccité, laisse un résidu qu'on reprend de nouveau par l'alcool absolu. La solution alcoolique étant filtrée et évaporée, et le résidu étant desséché à 120 degrés jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids, il reste une substance jaunâtre de la consistance de la térébenthine dont la composition est celle de l'*éther mannitique*. La moyenne de plusieurs analyses donne, en effet :

Carbone..........	41.70	pour 100.
Hydrogène........	7.5	—

la formule de l'éther mannitique $C^{12}H^{26}O''$ exigeant :

Carbone...........	41.6	pour 100.
Hydrogène.........	7.5	—

L'éther mannitique est lévogyre. Son pouvoir rotatoire moléculaire est de :

$$(\alpha)y = + 5°.59.$$

Il ne réduit pas la liqueur de Barreswil et ne fermente pas au contact de la levûre de bière. Bouilli avec de l'acide sulfurique étendu, et, dans une autre expérience, avec l'eau de baryte, il n'a donné ni mannite ni mannitane.

Il est facile de démontrer que la nouvelle substance est réellement l'éther mannitique ou, plus exactement, l'alcool dimannitique. De fait, lorsqu'on la dissout dans l'acide sulfurique concentré, elle donne naissance à un acide sulfoconjugué identique à celui qui se produit au moyen de la mannitane; de même, par un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, elle fournit un dérivé nitré analogue à la nitromannitane; enfin, chauffée à 295 degrés, en vase clos, avec un peu d'eau, elle se convertit intégralement en mannitane.

3° La substance cristalline qui se dépose dans l'éther mannitique brut, et que M. Léo Vignon nomme *mannitone*, s'obtient pure par un lavage à l'alcool absolu, après quoi on la dissout dans l'eau, on filtre sa solution sur du noir animal et l'on évapore. Elle est isomérique avec la mannitane. Cette isomérie paraît d'ailleurs purement physique, car les deux

isomères ne fournissent pas deux séries parallèles de dérivés. Traitée par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, elle donne le même dérivé nitré que la mannitane et l'éther mannitique.

La mannitone est lévogyre. Son pouvoir rotatoire moléculaire est de :

$$(\alpha)y = -25 \text{ degrés.}$$

Sa saveur est sucrée. Elle ne réduit pas le tartrate cupricopotassique.

Chauffée en vase clos à 295 degrés avec de l'eau, pendant trois heures, elle se convertit entièrement en mannitane.

Suivant les définitions que nous avons données, en 1860, dans notre thèse de concours pour l'agrégation, la mannitane et la mannitone ne sont donc pas deux isomères, mais deux états allotropiques d'un même corps.

(*Annales de chimie et de physique* [5], t. II, p. 443.)

Recherches sur la diffusion simultanée de certains sels.

Par M. C. Marignac.

Dans ce travail, M. Marignac discute les résultats et donne tous les détails numériques d'une grande série d'expériences qu'il a faites d'après un plan tout à fait conforme à celui que Graham avait adopté dans ses célèbres recherches. Les points sur lesquels M. Marignac insiste n'avaient été, toutefois, qu'effleurés par Graham. M. Marignac a eu surtout en vue de jeter quelque lumière sur la question si obscure de l'existence de sels doubles en dissolution, et a pensé que les rapports entre la diffusibilité des sels seraient plus faciles à trancher par l'étude de leur diffusion simultanée dans une solution que par des expériences directes sur chacun d'eux pris isolément. Il a limité ses recherches à des sels incapables de réagir l'un sur l'autre, c'est-à-dire qu'il a toujours opéré sur deux sels ayant soit la base commune, soit l'acide commun. En général, il a pris des poids égaux de chaque sel. Le temps de la diffusion a varié entre quatre jours et cinq semaines, et aucune précaution n'a été prise pour maintenir le liquide à une température uniforme.

Il est établi que les figures de Graham expriment seulement les poids relatifs des sels diffusés dans un espace de temps de solutions égales en quantité, et qu'on ne prête aucune attention aux modifications du degré de la diffusion qui se produisent continuellement comme une conséquence de la diffusion elle-même. Or Graham a montré que la diffusion est en raison directe de la quantité de sel contenue dans le liquide. Les résultats qu'il a observés peuvent être considérés comme l'effet intégral d'une diffusion diminuant continuellement et uniformément d'intensité. Par suite, le rapport entre les quantités diffusées de deux sels est plus rapproché de l'unité que la figure qui exprimerait le rapport de leur diffusibilité réelle.

Si la décroissance constante de la quantité des sels contenus dans le liquide où la diffusion se fait était la seule cause variable influençant l'intensité de l'action, il serait encore facile de déterminer les coefficients de diffusion. Mais il y a d'autres circonstances qui modifient aussi cette intensité et, en l'absence de tout moyen de les déterminer, la seule chose qu'on puisse rechercher c'est une formule empirique satisfaisant approximativement à la condition qui consiste à donner, pour le rapport des coefficients de diffusion, une valeur à peu près constante, quelle que soit la durée de l'expérience, ou tout au moins cette durée variant dans d'assez vastes limites. M. Marignac a trouvé cette formule dans une expression logarithmique déduite de cette supposition que la diffusion de chaque sel est inversement proportionnelle au double de la quantité diffusée. Le rapport calculé d'après cette donnée, entre les coefficients de diffusibilité des sels les moins diffusibles et ceux des sels les plus diffusibles, a reçu de cet auteur le nom de *coefficient relatif de diffusion simultanée.*

La valeur de ce coefficient, pour quelques centaines de cas, est donnée dans des tables qui sont annexées au mémoire. Mais M. Marignac a été impuissant à établir aucune loi générale en dehors de celle déjà découverte par Graham et qui consiste en ce que, dans tous les cas, le mélange de deux sels a pour effet de diminuer la diffusibilité de celui des deux qui est le moins diffusible. La nature des résultats peut être rendue plus claire par le tableau ci-des-

sous qui se rapporte à la diffusion simultanée de 4gr.67 de chlorure de potassium et de la même quantité de chlorure de baryum dissous ensemble dans 31 grammes d'eau :

DURÉE DE L'EXPÉRIENCE	QUANTITÉS DES SELS DIFFUSÉS		RAPPORT DIRECT DES QUANTITÉS DIFFUSÉES	COEFFICIENTS RELATIFS DE DIFFUSION SIMULTANÉE
	CHLORURE DE BARYUM	CHLORURE DE POTASSIUM		
4 jours.	0.2047	0.4808	0.426	0.398
5 —	0.2712	0.6165	0.439	0.403
7 —	0.4260	0.9115	0.467	0.407
10 —	0.6406	1.2704	0.504	0.408

Une série d'expériences, faites en vue de déterminer ces données, ont prouvé que la valeur des coefficients relatifs de diffusion simultanée n'est pas influencée par la variation de la proportion des deux sels mélangés, mais que, d'un autre côté, cette valeur varie avec le degré de concentration de la liqueur au point de ne permettre d'énoncer aucun principe général.

En vue de déterminer l'influence modificatrice qu'un sel exerce, par sa présence, sur la diffusibilité d'un autre sel en solution dans le même liquide, M. Marignac a préparé trois vases de diffusion aussi semblables que possible. Dans deux de ces appareils, il a placé seuls les sels qu'il s'agissait de comparer, et, dans le troisième, des quantités égales mais mélangées de chacun des deux sels qui se diffusaient ainsi simultanément. Chaque expérience a été répétée six fois, de manière à avoir une moyenne dans laquelle les causes d'erreur, dues aux petites différences entre les trois appareils, fussent éliminées. Les résultats démontrent que, dans le mélange de deux sels, l'effet le plus constant, le plus évident est la diminution de la diffusibilité du sel le moins diffusible, tandis que celle du plus diffusible tantôt s'accroît, tantôt décroît, mais dans une proportion beaucoup plus faible que celle qu'on observe avec le sel le moins diffusible cependant. Ces influences réciproques deviennent de plus en plus faibles à mesure que la dissolution devient de plus en plus étendue, et l'on pourrait supposer qu'à la limite le rapport des coefficients de la diffusion simultanée tend à se confondre avec le rapport des coefficients de la diffusion séparée. Mais ceci est loin d'être le cas général et n'a été observé que dans les cas suivants : avec les chlorures de potassium et d'ammonium en présence des azotates correspondants; avec les chlorures mélangés de sodium et d'ammonium; avec les azotates de potassium et d'ammonium; avec les sulfates de potassium et d'ammonium en présence du sulfate de magnésium. Puisque, mélangés, le sulfate de potassium et le sulfate de magnésium conservent leur diffusibilité propre, lesquelles n'ont aucun rapport avec leur poids moléculaire, il est à croire que les sels en solution n'ont aucune affinité l'un pour l'autre, même lorsqu'ils sont capables de se combiner pour former des sels doubles, et l'on est en droit de déduire de là que des sels doubles de cette nature ne se forment qu'au moment où les cristaux prennent naissance.

M. Marignac conclut que, quoique les expériences sur la diffusion simultanée nous fassent connaître l'ordre des diffusibilités des sels, elles sont impuissantes à nous faire connaître les rapports de leur diffusibilité réelle. Les résultats obtenus jusqu'ici démontrent que les acides et les bases conservent un certain ordre relatif de diffusibilité dans toutes leurs combinaisons et ils permettent de ranger ainsi les radicaux en deux séries d'après cet ordre. Ceux pour lesquels l'ordre n'a pas été déterminé d'une manière assez certaine ont été placés entre deux crochets dans le tableau ci-dessous.

Radicaux négatifs. — [Chlore, brome, iode]; acide azotique; [résidus halogéniques des acides chlorique, perchlorique et permanganique]; fluor; résidus halogéniques des acides chromique, sulfurique et carbonique.

Radicaux positifs. — Hydrogène; [potassium, ammonium]; argent; sodium; [calcium, strontium, baryum, plomb et mercure]; [manganèse, magnésium, zinc]; cuivre, aluminium.

Dans aucun cas, l'auteur n'a trouvé trace de dissociation par diffusion entre les acides et les bases.

Ce qui nous frappe le plus dans tout ce travail, ce sont ces deux faits sur lesquels peut-être M. Marignac n'appelle pas l'attention d'une manière assez particulière, à savoir : que les sels doubles de la nature du sulfate de magnésium et de sodium ne se forment qu'au moment où les cristaux prennent naissance, et se détruisent, par conséquent, lorsqu'on les dissout ; tandis que la diffusion est sans action sur chacun des sels simples et ne détermine jamais la séparation de l'acide et de la base.

Ces faits viennent complétement à l'appui de nos théories modernes sur l'atomicité. Une des objections qui sont faites à ces théories, c'est quelquefois l'existence de sels, tels que le sulfate de magnésium et de potassium, tels que les chlorures doubles, etc., etc. Ces sels doubles, en effet, ne peuvent être expliqués par l'atomicité de leurs principes constituants et nous obligent à admettre, à côté des combinaisons chimiques proprement dites, ou *combinaisons atomiques*, des combinaisons d'un autre ordre, des *combinaisons moléculaires* qui ne ressortent plus des lois de l'atomicité.

Tout ce qui est de nature à prouver que les combinaisons moléculaires existent et qu'elles existent justement dans les cas que la théorie exige, est donc de nature à établir la justesse de cette théorie.

Eh bien ! le travail de M. Marignac, en montrant que la diffusion n'entraîne jamais la dissociation des sels simples en acide et base, prouve que la diffusion est sans action sur les *composés chimiques proprement dits ;* mais, en montrant en même temps qu'elle dissocie les sels doubles de la nature du sulfate de magnésium et d'ammonium, elle prouve en même temps que ces sels ne sont pas des *composés chimiques proprement dits*, que ce sont des composés d'un ordre spécial formé non par l'union des atomes élémentaires, mais par la juxtaposition des molécules des deux sels constituants, ce qui justifie absolument l'hypothèse de l'atomicité.

Pour rendre ces expériences absolument concluantes, nous désirerions voir entreprendre par M. Marignac un nouveau travail qui porterait sur les sels doubles qui dérivent d'un acide polyatomique et de deux bases monoatomiques, comme le sulfate double de potassium et de sodium, ou d'une base polyatomique et de deux acides monoatomiques, comme l'acétoazotate ferrique. Ici, l'atomicité indique que l'on a affaire à de vrais composés chimiques et il est probable, par conséquent, que ces corps ne se détruisent pas en solution, qu'ils se forment dès qu'on mélange leurs sels élémentaires et que, par conséquent, le sulfate de soude et le sulfate de potasse, l'acétate et l'azotate ferrique, ne conserveraient pas, dans le mélange, leur diffusibilité propre. Ce travail compléterait dignement celui que nous venons d'analyser et qui présente, à nos yeux, un grand intérêt théorique.

(*Annales de chimie et de physique* [5], t. II, p. 546.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 15 mars. — M. le Président de l'Institut invite l'Académie à désigner l'un de ses membres pour la représenter, comme lecteur, dans la prochaine séance trimestrielle, qui aura lieu le mercredi 7 avril 1875.

— Quatrième mémoire sur les actions électro-capillaires et l'intensité des forces qui les produisent ; par M. Becquerel.

— Sur les alliages de platine et de fer ; par M. H. Sainte-Claire-Deville. — « En analysant le platine iridié par une méthode que nous publierons bientôt, M. Debray et moi, on arrive à réunir l'iridium et le fer à l'état d'oxydes intimement mélangés. En traitant cette matière par un courant d'hydrogène, l'oxyde d'iridium se réduit à la température ordinaire, et, à partir de 200 à 300 degrés jusqu'à 400 ou 600 degrés, le fer devient métallique ; mais alors les métaux se trouvent alliés ; car si on les met en digestion avec l'acide chlorhy-

drique, c'est à peine si l'on obtient quelques bulles d'hydrogène et la dissolution d'un peu de fer, lors même que ce métal existe dans l'alliage en proportion de $^1/_{10}$.

« Ainsi, le fer et l'iridium s'allient à une très-basse température, et, sans en avoir une preuve aussi manifeste, nous pouvons affirmer qu'il en est de même pour le fer et le platine.

« Berzélius a trouvé une seule fois 12.98 pour 100 de fer dans un minerai magnétique de l'Oural, et beaucoup moins dans cinq autres matières qu'il a analysées. M. Debray et moi nous avons analysé des échantillons de minerais provenant de toutes les localités où l'on a découvert le platine, et jamais nous n'avons trouvé plus de 12 pour 100 de fer.

« M. le général de Rachette nous avait donné, en 1859, deux belles pépites de platine natif. L'une d'elles, pesant 110 grammes, a été fondue et affinée. Elle a produit 88 grammes d'un platine très-ductile, ce qui indiquait à peine 5 à 6 pour 100 de fer dans la pépite elle-même. J'émets donc formellement le doute qu'un minerai de platine puisse contenir à l'état d'alliage 19 pour 100 de fer, comme l'a observé M. Daubrée, et ce dernier a-t-il eu raison d'y soupçonner la présence du fer oxydé magnétique. Seulement l'acide chlorhydrique employé par lui comme réactif ne pouvait être d'aucune utilité, attendu que son action est nulle tout aussi bien sur le platine allié que sur le fer oxydulé, surtout quand celui-ci est titanifère, comme c'est ici le cas. »

— Recherches sur les acides gras et leurs sels alcalins ; par M. Berthelot.

— Sur l'acide acétique anhydre ; par le même.

— Sur l'origine des vaisseaux de la tunique chez les ascidies simples. Note de M. Lacaze-Duthiers.

— Formation contemporaine dans la source thermale de Bourbonne-les-Bains de diverses espèces minérales. Seconde note de M. Daubrée. — L'auteur termine ces deux notes par la remarque suivante, que M. Becquerel ne perdra probablement pas de vue : « Il a été jusqu'à présent impossible de reproduire par des expériences directes, au moins à une température aussi peu élevée, la plupart des espèces minérales qui, dans la source de Bourbonne-les-Bains, manifestent une disposition si prononcée à se former. En nous permettant d'assister à une répétition contemporaine de diverses élaborations des anciennes périodes, la nature semble, par les exemples instructifs qu'elle nous propose, nous inviter, une fois de plus, à introduire la voie expérimentale dans l'étude de beaucoup de faits de la minéralogie et de la géologie. »

— Sur un mode particulier d'excrétion de la gomme arabique produite par l'*acacia verek* du Sénégal ; par M. Ch. Martins. — Tous les voyageurs sont d'accord pour attribuer l'exsudation de la gomme à l'action des vents secs du désert qui, soufflant en automne et en hiver, déterminent le fendillement des écorces ramollies par les pluies d'août et de septembre; mais, il est une autre circonstance qui favorise l'excrétion de la gomme : c'est le développement sur l'*acacia verek* d'une plante parasite du genre *loranthus*, analogue à notre gui. M. Martins a reçu seize branches de cet acacia, provenant d'une forêt de gommiers, et sur huit de ces branches, l'exsudation s'est faite, tantôt sur des parties non ramifiées, dans d'autres cas, au niveau d'une bifurcation. On est frappé de voir que la gomme a exsudé près d'un empâtement qui est la base d'une plante parasite greffée sur l'*acacia verek* et, dans mes échantillons, la gomme exsudée est plus abondante que celle qu'on remarque sur les autres branches exemptes de parasite. En présence de ces faits, on se demande si le parasite favorise ou détermine la sécrétion de la gomme. Des observations directes, faites par un botaniste dans les bois de gommiers, pourraient seules résoudre la question. Le gouverneur du Sénégal rendrait un véritable service à la science et au commerce s'il accordait une escorte suffisante à un de nos médecins de la marine, pour qu'il puisse explorer les taillis qui sont sur la surface droite du Sénégal. Un Maure intelligent pourrait servir de guide, car ces indigènes connaissent le parasite, et désignent sous le nom de *tabb* le fruit qui, déposé sur les branches d'*acacia* donne naissance au *loranthus senegalensis*.

— Rapport sur les mesures proposées pour prévenir, en France, l'invasion des doryphores, insectes americains, qui attaquent la pomme de terre. — M. Milne Ewdards, rapporteur, s'en référant, dit-il, au savant rapport que M. Blanchard a fait dans une autre enceinte, celle de la Société centrale d'agriculture, croit inutile d'entrer dans la partie de

l'histoire naturelle et économique du *doryphora*, mais de répondre simplement à la seule question posée par le ministre, s'il convient de prohiber l'importation des pommes de terre provenant des pays infectés. Adoptant, cette fois encore, les conclusions du rapport de M. Blanchard, il propose donc un avis favorable aux mesures prohibitives temporaires.

Le *doryphora decemlineata* n'est pas une mouche, comme le supposent quelques publicistes, mais un coléoptère de la famille des chrysoméliens ; il a environ 1 centimètre de long. C'est sur les feuilles de la pomme de terre, et non sur ces tubercules, qu'il se fixe et vit lorsqu'il est à l'état de larve ; c'est là qu'il subit ses métamorphoses, et c'est aux dépens de ces parties du végétal qu'il se nourrit lorsqu'il est à l'état parfait.

— M. Mouchez lit son mémoire sur l'observation du passage de Vénus, effectuée à l'île Saint-Paul, et sur les phénomènes optiques observés aux environs des contacts.

Avant de lui donner la parole, M. le Président lui adresse de chaleureux éloges sur la mission que lui et ses aides ont accomplie avec tant de zèle et de dévouement.

— Solutions géométriques de nouveaux problèmes relatifs à la théorie des surfaces et qui dépendent des infiniment petits du troisième ordre ; par M. A. Mannheim.

— Sur les modes d'équilibre limite les plus simples que peut présenter un massif sans cohésion fortement comprimé, etc. ; par M. S. Boussinesq.

— Mémoire sur des formules de perturbation ; par M. Émile Mathieu.

— Étude micrographique de la fabrication du papier. — M. Aimé Girard, professseur au Conservatoire des arts et métiers, et l'un des derniers lauréats de l'Académie des sciences pour le prix Jecker, transmet une note très-importante sur l'étude micrographique de la fabrication du papier, et qui sera consultée avec profit par les personnes qui s'occupent de l'industrie spéciale du papier.

M. Girard a déterminé sous le microscope la forme, les dimensions, les caractères particuliers de chacune des fibres employées aujourd'hui dans la fabrication du papier, et il les a même fixés à l'aide de la photographie.

Cette étude l'a conduit à préciser les conditions que doit remplir une fibre papetière de bonne qualité.

On se préoccupe beaucoup en général de la longueur des fibres destinées à la fabrication du papier ; cette préoccupation n'a pas de raison d'être. La pâte fine, en effet, raffinée, est formée de tronçons mesurant tantôt de 3 dixièmes à 5 dixièmes de millimètre, c'est le raffiné court ; tantôt de 1 millimètre à 1 millimètre 5 dixièmes, c'est le raffiné long ; rarement cette longueur est dépassée. Or, il n'est aucune fibre végétale dont la longueur ne soit au moins égale à celle-là. Toutes les fibres végétales sont donc assez longues pour fournir du papier.

Mais une considération extrêmement importante, c'est que la fibre soit mince, allongée, que le rapport de sa longueur à son diamètre, en un mot, soit considérable ; ce rapport dans la fibre recoupée et roulée à la raffinerie doit être de 50 au minimum. La fibre doit en outre être élastique, et enfin elle doit pouvoir se contourner sur elle-même avec facilité. C'est à cette condition seulement que le feutrage donne à la feuille de la solidité. Par contre, la ténacité de la fibre dont on se préoccupe souvent n'a qu'une importance secondaire ; lorsqu'une feuille de papier se déchire, en effet, les fibres ne se rompent presque jamais ; elles échappent entières au feutre en glissant entre leurs voisines.

Bref, la valeur d'une fibre végétale destinée à faire du papier ne dépend pas, comme on l'a souvent répété, de sa longueur, ni même de sa ténacité, mais avant tout de son élasticité, de sa finesse de diamètre et de sa propension à se contourner sur elle-même.

Ces principes fixés, M. Aimé Girard range provisoirement, et en attendant des études nouvelles, les principales matières employées à la fabrication du papier en cinq classes différentes, qui comprennent : 1° les fibres rondes franchement nervurées ; 2° les fibres rondes lisses ou légèrement nervurées ; 3° les matières fibro-celluleuses ; 4° les fibres plates ; 5° les matières imparfaites.

1° *Fibres rondes franchement nervurées ;* chanvre et lin. La fibre textile du chanvre est différente de sa fibre papetière. La première est formée d'éléments encore soudés les uns aux autres, constituant de gros faisceaux atteignant 1 dixième de millimètre. Dans le chiffon de

chanvre défilé, les fibres se sont détachées du faisceau, et elles se montrent indépendantes, affectant la forme de baguettes presque cylindriques, coupées par des nervures transversales qui leur donnent l'apparence de bambous; le diamètre varie de 1 cinquantième à 1 quatre-vingtième de millimètre. Ces fibres sont fissiles, se refendent aisément en une multitude de fibrilles qui, s'agrafant les unes aux autres, donnent au papier fait de toile une si grande solidité.

Le lin présente dans sa fibre une grande analogie avec le chanvre; mais la fissilité est moins prononcée et le diamètre des fibrilles plus petit de 1 quatre-vingtième à 1 centième de millimètre.

2° *Fibres rondes lisses ou faiblement nervurées* : le sparte, le jute, le phormium, palmier nain, houblon, canne à sucre.

L'Angleterre emploie chaque année 250,000 tonnes de sparte. Cette fibre est mince, élancée, ne mesure que 1 centième de millimètre de diamètre sur 5 millimètres de longueur; ces fibres se prêtent très-bien au feutrage.

L'Angleterre emploie aussi 200,000 tonnes de jute. On désigne sous ce nom divers végétaux indiens; les fibres, très-analogues pour les différentes espèces, se rapprochent de celles du lin et du chanvre.

Le *phormium tenax* a des fibres très-semblables à celles du sparte; elles se feutrent très-bien.

Le palmier nain traité chimiquement donne des fibres rondes, nervurées, mais plus fines que celles du chanvre et du lin.

Le houblon commence à attirer l'attention sérieuse des fabricants. Depuis quelque temps, on se préoccupe de son emploi en papetrie. Un progrès évident a été récemment accompli par la construction de machines qui rendent facile le décorticage de la plante. De l'écorce ainsi détachée, on extrait deux sortes de fibres mélangées : les unes et les plus nombreuses mesurent environ 1 centième de millimètre, les autres jusqu'à 1 trentième de millimètre. Celles-ci semblent posséder une certaine fissilité analogue à celle du chanvre et du lin.

La canne à sucre est traitée en ce moment aux Antilles par procédé chimique. De la bogasse on extrait des fibres rondes, régulières, et se contournant avec facillité.

3° *Matière fibro-celluleuse.* C'est la pâte obtenue en soumettant la paille de seigle ou de blé à l'action de la soude caustique portée sous pression à la température de 120 degrés ou 130 degrés. C'est un mélange de fibres rondes légèrement nervurées, se contournant bien avec de grosses cellules de formes diverses. C'est à la présence de ces cellules, incapables de se feutrer et de se contourner, que M. Girard attribue les défauts actuels du papier de paille.

4° *Fibres plates.* Fibres du coton, fibres du bois extraites par procédé chimique, agave, mûrier à papier, bambou.

Le coton a des fibres plates se contournant bien. Les fibres polygonales des bois de pin et sapin se résolvent en rubans plats au milieu desquels on retrouve le tissu alvéolique. La production de ces fibres est aujourd'hui une opération industrielle très-répandue. La fibre de l'agave est plate et se contourne bien. Le mûrier donne une fibre plate d'une grande longueur. L'exploitation du bambou, au bénéfice de la papeterie, semble sur le point de prendre un développement sérieux. La fibre, analogue à celle du mûrier à papier, s'aplatit et se contourne facilement.

5° *Matières imparfaites.* Pour terminer la liste des matières végétales employées à la fabrication du papier, il convient de citer la pâte obtenue par la mouture mécanique du bois. Ce ne sont pas les matières fibreuses, à proprement parler. Ce sont des faisceaux de fibres encore adhérentes entre elles, et quelquefois en assez grand nombre pour constituer de véritables buchettes. L'élément mécaniquement séparé du bois est un fragment rigide, incapable de se contourner, de donner un feutrage solide et dont l'introduction dans la papeterie ne peut produire que des résultats imparfaits.

— Action du sulfate d'ammoniaque dans la culture de la betterave; par M. P. Lagrange. — Résumé : 1° Le sulfate d'ammoniaque paraît être un engrais très-favorable à la culture de la betterave; il en augmente la richesse en sucre et donne à la pulpe une plus grande valeur. 2° Ce sel semble être facilement décomposé par la betterave, qui s'assimile l'ammoniaque de préférence, tandis que les alcalis et les carbonates alcalins et alcalino-terreux de la terre

végétale neutralisent l'acide sulfurique au fur et à mesure de sa mise en liberté par le travail de la nutrition de la plante, qui agit comme un véritable et admirable réactif.

— Nodules à Wollastonite, pyroxène fassaïte, grenat mélanite des laves de Santorin. Note de M. F. Fouqué. — L'auteur décrit ces nodules et en donne les analyses. Voici ce qu'il croit devoir faire observer. L'abondance de la chaux dans tous ces silicates et la présence du quartz dans les nodules semblent démontrer qu'ils doivent leur origine à des blocs de calcaire siliceux, qui se sont trouvés emprisonnés dans la lave en fusion et charriés par elle.

— Du traitement de l'obstruction intestinale au début par l'aspiration des gaz, par le docteur Demarquay.

— M. le Ministre de l'Instruction publique adresse un projet de médaille commémorative du passage de Vénus sur le soleil, composé par M. Oudiné.

— Sur certaines perspectives gauches des courbes planes algébriques; par M. Halphen.

— Propriétés de courbes tracées sur les surfaces; par M. Ribaucour.

— Sur la diffraction, propriétés focales des réseaux. Deuxième note de M. A. Cornu.

— Sur la fonction magnétisante de l'acier trempé; note de M. Bouty, présentée par M. Jamin.

— Sur la détermination de la quantité de magnétisme d'un aimant. Note de M. Blondlot, présentée par M. Jamin.

— Théorie des tempêtes; réponse à M. Faye; par M. H. Peslin.

— Observations de M. Faye sur les critiques de M. Peslin.

— Étoiles doubles dont le mouvement relatif s'effectue en ligne droite, et est dû à une différence de mouvements propres; par M. Flammarion.

— Identité des dérivés bromés de l'hydrure d'éthylène tétrabromé avec ceux du perbromure d'acétylène; par E. Bourgoin.

— Sur les quantités de chaleur dégagées dans la décomposition des chlorures de quelques acides de la série grasse. Note de M. W. Longuinine, présentée par M. Berthelot.

— De l'amylogène ou amidon soluble; par M. Bondonneau. — On considère comme amidon soluble, tantôt le produit colorable en bleu pur par l'iode, ou amylogène, tantôt un produit colorable en rouge ou violet, se formant sous l'influence des acides étendus.

L'amylogène préparé par certains procédés possède toujours les mêmes propriétés chimiques indiquant de l'amidon soluble, mais en tenant compte de son état physique. L'amylogène ne passe pas à la dialyse; après dix jours, les eaux d'exsomose n'en renfermaient pas la moindre trace : on peut le considérer comme le type des colloïdes. La matière amylacée des grains organisés de la fécule est soluble dans l'eau froide et son insolubilité apparente n'est due qu'à son enveloppe de cellulose.

— Sur une nouvelle méthode de dosage par les liqueurs titrées; par M. Jean. Nous publierons *in extenso* le procédé de l'auteur.

— Sur l'absorption de l'ammoniaque de l'air par la terre volcanique de la solfatare de Pouzzoles; par M. S. de Luca. — L'absorption de l'ammoniaque de l'atmosphère par cette terre volcanique poreuse est due à la transformation préalable du soufre et de l'arsenic, sous l'influence de l'air et de l'humidité en matières acides, lesquelles changent l'ammoniaque en sels ammoniacaux. En dehors de l'humidité et à l'état sec, les acides du soufre et de l'arsenic ne se forment pas, et par conséquent l'ammoniaque n'est pas absorbée. Ces observations de M. de Luca ne nous paraissent pas bien difficiles à comprendre et surtout à deviner.

— Réponse à deux communications de M. Béchamp relatives aux altérations spontanées des œufs; par M. V. Gayon. — M. Béchamp avait affirmé que ni lui ni M. Donné n'avaient trouvé après la fermentation des œufs ni bactéries, ni vibrions, ni moisissures, ni autre chose d'organisé, mais seulement, dans le mélange, avant comme après la fermentation, des microzymas; or, M. Gayon, qui a examiné des centaines d'œufs pourris, ne peut, écrit-il, laisser passer sans réponse une pareille assertion, et il affirme de nouveau qu'il a toujours trouvé des bactéries ou des vibrions, et qu'il n'a pas rencontré une seule exception.

« J'ai indiqué dans ma thèse divers procédés qui permettent d'observer à coup sûr ces petits organismes dans les œufs pourris. »

Nous avons envoyé la thèse de M. Gayon à M. Ch. Blondeau, qui en rendra certainement compte avec tout le soin que mérite la persévérance de l'auteur dans une étude aussi ingrate.

— Recherches sur les effets de la ligature du canal cholédoque et sur l'état du sang dans les ictères malins ; par MM. Feltz et Ritter. — Les auteurs démontrent, par une série de neuf expériences de la ligature du canal cholédoque, que le sang s'altère plus ou moins, par suite de la résorption des sels biliaires et de leur rétention plus ou moins longue dans le sang. Cette altération varie avec les quantités d'acides biliaires que l'analyse chimique y démontre. Le symptôme jaunisse ne dépend pas des sels biliaires ni de leur transformation, mais de la rétention des matières colorantes.

Comme conclusion générale de toutes leurs données expérimentales et cliniques, ils établissent d'une manière certaine que la résorption des sels biliaires joue le principal rôle dans tous les cas d'ictère grave. L'intoxication du sang est la caractéristique de tous les états dits *bilieux*, quelles que soient, du reste, les lésions multiples des organes splanchiques qui leur donnent naissance ou qui en dépendent.

Ce sont les modifications morphologiques et chimiques du sang que l'on doit rechercher à l'avenir dans tous les ictères graves et même dans la fièvre jaune ; les auteurs ont l'intime conviction que l'on arrivera ainsi à démontrer rigoureusement que tout état bilieux malin, de quelque nature qu'il soit, a sa raison d'être dans l'accumulation d'une quantité trop considérable de sels biliaires dans le sang, qui agissent comme destructeur des hématies.

— Observations sur les mœurs de l'*heloderma horridum* ; par M. Bocourt. — Le corps de ce saurien exhale ordinairement une odeur forte et nauséabonde, dont l'intensité augmente à l'époque où les deux sexes se recherchent pour l'accouplement. Quand l'animal est irrité, il s'échappe de sa gueule une bave gluante et blanchâtre, sécrétée par des glandes salivaires très-développées. Si on le frappe dans ce moment de colère, il finit par se renverser sur le dos, ce qui fait dire aux Indiens, comme un précepte à suivre en pareille circonstance, *qu'il faut toujours attaquer le escorpion en face, parce qu'il pique en arrière*. Cette manœuvre singulière, que l'héloderme répète presque chaque fois qu'il est menacé, est accompagnée de sifflements profonds, aspirés avec force du gosier, et d'une sécrétion abondante de la salive gluante dont nous avons parlé.

Les indigènes considèrent la morsure de l'heloderme comme excessivement dangereuse et la redoutent à l'égal de celle des serpents les plus venimeux. Cependant, il y a lieu de douter que la bave, bien que d'une grande âcreté, soit aussi redoutable que la croyance populaire se l'imagine.

— Sur la faune helminthologique des côtes de la Bretagne ; par M. A. Villot.

— Observations critiques sur la classification des polipiers palézoiques ; par M. G. Dolfus.

— Observation du bolide du 10 février, à Segonzac (Charente) ; par M. Dumay. — Encore un démenti à M. Chapelas.

— Explication de la trajectoire du bolide observé le 10 février 1875. Note de M. Martin de Brettes.

— M. Neyreneuf adresse une nouvelle note sur la combustion des mélanges détonants.

— M. d'Abadie présente les observations microscismiques faites à Florence, en 1873, par le P. Bertelli, religieux barnabite.

— M. Daubrée présente une série de mémoires sur l'étude microscopique des roches, les uns de M. Möhl, les autres de M. Boricky.

Séance du 22 mars. — Etude des procédés de l'esprit humain dans la recherche de l'inconnu à l'aide de l'observation et de l'expérience ; par M. Chevreul.

— Stabilité des sels des acides gras en présence de l'eau et déplacement réciproque de ces acides ; par M. Berthelot.

— Association, dans l'Oural, du platine natif à des roches à base de péridot ; relation d'origine qui unit ce métal avec le fer chromé ; par M. Daubrée.

— Sur les variations ou inégalités périodiques de la température (dixième note) : période du vingtième jour dodécuple, ; par M. Ch. Sainte-Claire Deville.

— L'Académie procède à la nomination d'un correspondant, pour la section de mécanique, en remplacement de feu M. Fairbairn.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 52,

M. Boileau obtient	43 suffrages.
M. Bazin	8 —

Il y a un billet blanc. M. Boileau est déclaré élu.

— M. Frémy, après le compliment d'usage à M. Bouquet de la Grye, qui vient d'aller dans l'île Campbell observer le passage de Vénus, donne la parole à l'intrépide voyageur à qui le temps a été peu favorable pour observer le passage. Mais comme palliatif de leur insuccès, les observateurs rapportent les courbes de cent soixante marées; ils ont observé, en outre, un fait curieux, c'est que non-seulement l'île de Campbell est sujette à des tremblements de terre, mais qu'elle accuse encore des mouvements lorque la grande houle vient se briser sur la côte.

M. Bouquet de la Grye note enfin comme un des principaux résultats de la mission, les collections recueillies par le naturaliste M. Filhol. Vingt-deux caisses énormes ont été mises, par ses soins, à bord de la *Vire* : elles serviront à donner les éléments d'une monographie complète de l'île.

— Note à l'occasion de la communication faite par M. Ribaucour; par M. Mannheim.

— Note sur les équations différentielles linéaires du second ordre; par M. Moutard.

— De la quantité d'oxygène que peut absorber le sang aux diverses pressions barométriques; par M. P. Bert. — Voici la conclusion des observations de l'auteur :

« Il existe une combinaison de l'oxygène avec l'hémoglobine qu'on obtient par l'agitation du sang et de l'air à la pression normale, et à laquelle un excès de pression ne peut rien ajouter. Cette combinaison reste stable à la température de 16 degrés, sous des dépressions croissantes jusqu'à un huitième d'atmosphère environ; mais à la température du corps des mammifères, elle se dissocie progressivement au fur et à mesure que la pression diminue. »

— Sur l'embryogénie du *Lamellaria perspicua*; par M. A. Giard.

— De l'influence du système nerveux sur la respiration chez un insecte, le *Dysticus marginalis*; par M. E. Faivre.

— Sur un nouveau galvanoscope électro-médical: par M. S. Morin.

— M. José da Silva Mendes-Leal, ministre de Portugal, adresse quelques copies d'une lettre originale de Manoel Godinho de Heredia, dans laquelle ce cosmographe portugais indique clairement que ses compatriotes ont été les premiers à faire la découverte de l'Australie (Terre de l'Or).

M. Boussingault et M. de Lesseps prennent la parole au sujet de ce document qui est surtout important pour la Société de géographie. Mais on sait que l'Académie des sciences est devenue une boîte aux lettres et qu'on se croit obligé de tout lui envoyer.

— Sur la température relative de diverses régions du soleil. Première partie : *Les noyaux noirs des taches.* Note de M. Langley, directeur de l'Observatoire d'Allegheny, U. S. Nous avons reçu aussi ce mémoire avec la photographie qui l'accompagne et nous remercions bien l'auteur de son attention.

— Sur la théorie des poutres droites continues: par M. Maurice Levy.

— Sur l'équation du cinquième degré; par M. Brioschi.

— Classification des intégrales cubatrices des volumes terminés par des surfaces algébriques. Note par M. Maxime Marie.

— Sur la théorie des procédés d'aimantation; par M. Gaugain.

— Sur l'équilibre moléculaire des solutions d'alun de chrome; par Lecoq de Boisbaudran.

— Sur la détermination des points d'ébullition des dérivés chlorés du toluène; par M. G. Hinrichs.

— M. Descloizeaux présente un instrument construit par M. Laurent, sur les indications de M. Jannetaz, et en donne l'explication.

Séance du 29 mars. — Mémoire sur les observations de température faites au Jardin des Plantes, pendant l'année 1874, avec les thermomètres électriques, sous un sol gazonné

et dénudé; par MM. Becquerel et Edmond Becquerel. Les conclusions contenues dans les observations faites en 1874 conduisent aux mêmes conséquences que celles des années précédentes, nous y renverrons nos lecteurs qui trouveront ces observations dans la livraison de février 1874, p. 138.

— Recherches sur les betteraves à sucre; par MM. E. Fremy et P.-P. Dehérain. — Après avoir avoué qu'ils arrivent bien tard pour dire quelque chose de nouveau, les auteurs déclarent qu'ils ont composé leurs sols eux-mêmes *d'une manière synthétique*, en faisant usage d'éléments dont la composition leur était connue, procédé de recherches, disent-ils, « que les travaux de M. Boussingault ont rendu classique. » — Tout est *classique* aujourd'hui et cette expression heureuse appliquée avec raison par M. Dumas pour désigner les recherches de M. Chevreul est employée maintenant à tous propos pour les cuisines chimiques les plus hétéroclites. — Donc MM. Frémy et Dehérain ont fait des sols synthétiquement classiques qu'ils ont mis dans des tonneaux qu'ils n'ont pas achetés bien entendu, mais empruntés aux jardiniers du Muséum, et ils y ont mis leurs graines et leurs engrais chimiques. — Pauvres engrais, les a-t-on assez critiqués! et quand nous publiions les mémoires de M. G. Ville, nous a-t-on assez écrit que nous aidions à la ruine de l'agriculture! — Enfin les betteraves de ces convertis sortent du sol synthétique et voici ce que nos auteurs reconnaissent :

« Le premier fait intéressant qui ressort de nos expériences, c'est qu'il est possible d'obtenir des betteraves pesant de 700 à 800 grammes dans des sols artificiels qui ne contenaient pas d'humus. Ces sols, formés tantôt de sable pur, tantôt de calcaire pur, tantôt d'un mélange de sable, de calcaire et d'argile, n'ont reçu que des engrais chimiques. »

Il résulte de cette observation que l'*humus* n'est pas indispensable au développement de la betterave, et que, dans les conditions de nos expériences, le sol paraît *comme un simple support*.

Ces faits s'accordent avec ceux qui ont été constatés souvent par M. G. Ville (voir cet abominable *Moniteur scientifique*); nous ajouterons même qu'en employant à poids égaux, dans nos sols artificiels et dans une bonne terre de Picardie, les engrais chimiques convenablement choisis, il nous est arrivé quelquefois d'obtenir de plus grosses betteraves dans les sols artificiels que dans une terre riche en humus.

Il est un fait capital que nous pouvons faire ressortir ici et qui résulte de nos recherches c'est que dans des sols *sans humus*, c'est-à-dire sans matière organique azotée et par la seule action des engrais chimiques, nous sommes arrivés non-seulement à produire des betteraves d'un poids normal, mais aussi d'une richesse saccharine allant jusqu'à 18 pour 100.

L'importance de ce résultat, au point de vue de la culture, n'échappera à personne, et nous chercherons cette année à régulariser ce qui s'est produit l'année dernière, dans nos expériences, d'une manière accidentelle.

Nous arrivons maintenant au point le plus saillant de notre travail : il se rapporte à l'étude des circonstances qui peuvent amoindrir, dans une betterave, la production du sucre.

Nous avons cultivé nos betteraves non-seulement dans des sols artificiels, mais aussi dans les carrés du Muséum. En analysant les betteraves venues dans ce terrain, qui nous paraissait très-fertile et qui recevait depuis longtemps des quantités considérables de fumier, nous avons constaté que nos racines étaient très-pauvres en sucre (le fameux fumier le mangeait à mesure). Des betteraves qui nous ont été envoyées du département du Nord et qui s'étaient développées dans un terrain comparable à celui du Muséum nous ont donné le même résultat. L'idée nous vint alors de rechercher s'il n'existait pas une relation entre la quantité d'azote contenue dans le sol ou dans la betterave et la proportion de sucre que présente cette racine; et si une betterave qui se développe dans un sol parfaitement fumé et ayant à sa disposition une quantité exagérée d'engrais azoté, n'aurait pas une tendance à former des substances albumineuses plutôt que du sucre. Ainsi, dans un tonneau qui a donné trois betteraves différentes contenant 5, 8 et 9.5 pour 100 de sucre, nous avons constaté que la racine qui ne renfermait que 5 pour 100 de sucre était beaucoup plus azotée que les autres : elle contenait environ deux fois plus d'azote que celle qui avait donné 9.5 pour 100 de sucre.

Cette observation a été confirmée par l'analyse d'un grand nombre de betteraves obtenues

au Muséum ou recueillies soit à l'École de Grignon, soit dans le département de l'Aisne et dans celui du Nord.

Sans vouloir donner encore à ce principe une précision absolue, nous pouvons dire cependant qu'il résulte de nos observations que les betteraves qui contiennent moins de 10 pour 100 de sucre donnent souvent à l'analyse deux fois plus d'azote que celles qui arrivent à une richesse saccharine de 15 à 16 pour 100. Nous avons constaté, en outre, que les betteraves les moins sucrées étaient celles qui se développaient dans un sol très-azoté; la terre du Muséum qui a fourni des betteraves très-pauvres en sucre renfermait à peu près huit fois plus d'azote combiné que celle de Grignon qui a donné des betteraves d'une richesse exceptionnelle.

Si ces premières observations se trouvent confirmées par celles que nous allons suivre cette année, on arrivera à une conclusion très-inattendue : c'est que, contrairement à l'opinion généralement admise, si les betteraves qui se développent dans certains terrains sont peu sucrées, ce n'est pas parce que ces terrains ont été appauvris par les cultures répétées, c'est, au contraire, parce que, sous l'influence d'abondantes fumures, ils sont devenus trop riches en azote.

La pratique agricole semble du reste confirmer le principe que nous venons d'établir; car aujourd'hui les fabricants de sucre ne se contentent pas de fournir de bonnes graines aux cultivateurs, ils leur interdisent aussi l'emploi de certains engrais riches en azote. Si les substances azotées employées dans une mesure convenable sont indispensables au développement de la betterave, on peut dire aussi qu'un excès semble nuire à la production du sucre.

Les faits que nous avons observés pendant cette première campagne nous permettent de poser les conclusions suivantes :

1° Les betteraves peuvent arriver à un développement normal dans un sol absolument privé d'humus, à la condition d'être arrosées régulièrement et de recevoir des engrais renfermant de l'azote, de l'acide phosphorique, de la chaux et de la potasse.

2° Si nous ne considérons que le développement de la betterave, la forme sous laquelle l'azote est employé paraît presque indifférente ; l'azotate de soude, l'azotate de potasse, le sulfate d'ammoniaque, la matière organique azotée exercent tous une action manifeste.

3° Les betteraves cultivées dans un sol artificiel agissant comme un support et alimentées par des engrais chimiques convenablement choisis peuvent contenir jusqu'à 18 pour 100 de sucre.

4° La nature chimique du sol ne paraît pas exercer d'influence sensible sur le développement des betteraves; nous avons obtenu les mêmes résultats dans des sols formés de silice pure, de calcaire ou d'un mélange de silice, de calcaire et d'argile.

5° Les faits que nous avons observés cette année établissent que les betteraves riches en sucre sont pauvres en matières albumineuses, tandis que les betteraves qui contiennent une forte proportion de substance azotée renferment peu de sucre. Si donc il est important, dans la culture de la betterave, de choisir avant tout une graine de bonne nature, il faut savoir aussi qu'on peut obtenir de mauvaises betteraves lorsque les bonnes graines sont semées dans un sol qui contient une proportion exagérée d'engrais azotés.

— Sur l'élément pyroxénique de la roche associée au platine de l'Oural; par M. Descloizeaux. — Depuis que notre confrère M. Daubrée a publié son intéressante communication *sur l'association du platine natif à des roches de péridot*, je suis parvenu à isoler de l'un des galets, mis sous les yeux de l'Académie dans la dernière séance, des grains laminaires du minéral qui en forme la partie dominante et qui a été désigné sous le nom de *diallage*. J'ai donc pu étudier les caractères cristallographiques et optiques de ce minéral et il me paraît résulter que l'élément pyroxénique qui prédomine dans la roche de péridot, serpentine et fer chromé, associée au platine de Nischné-Tagislk, est en réalité une *sahlite* ferrifère.

— M. Boussingault donne lecture d'un mémoire portant pour titre : *Analyses comparées du biscuit de gluten et de quelques aliments féculents.* — Ce travail *classique* donne lieu à une vive discussion à laquelle prennent part MM. P. Thénard, Bouillaud et Chevreul, et à la suite de laquelle, sans doute, M. Boussingault a retiré son mémoire de la circulation, car le *Compte-rendu* est muet comme un poisson sur ce mémoire et sur la discussion qui a eu lieu.

— L'Académie procède à la nomination d'un correspondant dans la section d'anatomie et zoologie, en remplacement de M. P. Gervais, élu membre de l'Académie.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 41,

M. Joly obtient	28	suffrages.
M. Marion	8	—
M. Favré	4	—

Il y a un billet blanc; M. Joly est déclaré élu.

— Sur la dissolution de l'hydrogène dans les métaux, et la décomposition de l'eau par le fer; par MM. Troost et P. Hautefeuille. — Dans des recherches antérieures sur les alliages métalliques formés par l'hydrogène, nous avons indiqué les caractères qui permettent de distinguer ces combinaisons définies des dissolutions d'hydrogène dans les métaux. Nous avons vu qu'à côté du potassium, du sodium et du palladium qui peuvent se combiner à l'hydrogène. il est d'autres métaux qui dissolvent simplement ce gaz. Le nombre de ceux qui jouissent de cette dernière propriété paraît être considérable.

Nous allons voir le fer, le nickel, le cobalt et le manganèse, que l'ensemble de leurs propriétés chimiques réunit en un groupe naturel, présenter de grandes analogies dans la manière dont ils se comportent en présence de l'hydrogène aux diverses températures. La facilité avec laquelle ils absorbent ou abandonnent le gaz hydrogène dépendant beaucoup de leur état physique, il est nécessaire, pour se rendre compte des différences observées, d'étudier ces métaux successivement en lingots, en lames de peu d'épaisseur et à l'état pulvérulent.

En résumé, le fer, le nickel et le cobalt absorbent directement le gaz hydrogène, sans qu'on puisse affirmer qu'il y ait combinaison : c'est ce que nous avions déjà consatté pour le lithium et le thallium.

Le fer, le nickel et le cobalt pyrophoriques condensent une plus grande quantité de gaz que les métaux compactes; mais ce gaz se dégage complétement avant le rouge, et les métaux dépouillés d'hydrogène continuent à être pyrophoriques : cette propriété ne tient donc pas à la présence de l'hydrogène condensé.

Enfin le fer très-divisé présente une propriété qui ne se retrouve ni dans le nickel, ni dans le cobalt; il décompose l'eau lentement à la température ordinaire, et rapidement aux environs de 100 degrés. Ce métal se rapproche ainsi du manganèse dont nous ferons connaître prochainement quelques propriétés nouvelles.

— Équilibre chimique entre les gaz : iode et hydrogène; par M. C. Lemoine.

— De l'essai des étamages contenant du plomb; procédé d'essai rapide; par M. Fordos. En continuant mes études sur les poteries d'étain, j'ai trouvé un procédé d'essai des étamages plombifères qui permet d'expérimenter directement sur les vases étamés sans les mettre hors de service, si l'on a soin d'opérer avec précaution. Ce procédé a une certaine analogie avec le mode d'essai des matières d'or par la pierre de touche; il est aussi rapide et ne présente guère plus de difficultés dans son application. Voici en quoi il consiste :

On dépose, avec un tube trempé dans l'acide nitrique pur, une couche légère d'acide sur une partie quelconque de l'étamage, en choisissant de préférence une place où l'étain se trouve en couche un peu plus épaisse : l'action de l'acide se produit à froid; les deux métaux, étain et plomb, sont attaqués, et il se forme de l'oxyde stannique et du nitrate de plomb. Au bout de quelques minutes, on chauffe légèrement, pour terminer la réaction et faire disparaître les dernières traces d'acide (on peut, du reste, chauffer immédiatement après avoir déposé l'acide), on laisse refroidir; alors, on touche la tache pulvérulente produite par l'acide avec un tube trempé dans une solution à 5 pour 100 d'iodure de potassium : l'iodure est sans action sur l'oxyde d'étain, et il donne, en réagissant sur le nitrate plombique, de l iodure de plomb jaune, qui sert à caractériser les sels de ce métal. Ce procédé d'essai est très-sensible et accuse la présence d'une quantité minime de plomb. Aussi ne faut-il pas considérer comme étamage plombifère, ou, du moins, comme étamage additionné de plomb, celui qui fournit, dans cet essai, une teinte *légèrement* jaunâtre ou d'un gris jaunâtre, car ce caractère peut être obtenu avec des étamages à l'étain fin, attendu que ce dernier renferme souvent des traces de plomb.

J'ai obtenu une coloration jaune en opérant sur une lame d'étain qui ne contenait que 1 pour 100 de plomb; la coloration jaune est plus intense lorsque l'étain renferme une plus grande quantité de plomb.

Dans ce procédé d'essai, il est utile de prendre quelques précautions : on nettoie le vase, quand il a déjà servi, pour enlever une légère couche graisseuse qui se trouve à la surface et qui pourrait nuire dans l'essai; on ne touche que légèrement avec l'acide nitrique, en ayant soin d'expérimenter là où la couche d'étain offre une certaine épaisseur, afin que l'acide n'attaque que la surface de l'étamage et ne pénètre pas jusqu'au métal étamé, ce qui présenterait deux inconvénients, celui de mettre peut-être le vase hors de service, et celui d'introduire, dans les produits de la réaction, un sel de fer ou de cuivre, qui modifierait plus ou moins la réaction de l'iodure de potassium en mettant de l'iode en liberté.

Lorsque le vase est étamé extérieurement, c'est sur cette partie que l'on doit faire l'essai.

J'ai déjà appliqué ce procédé d'essai à un certain nombre de vases étamés, et j'ai pu constater que les étamages contiennent souvent une quantité notable de plomb, contrairement à l'ordonnance de police du 15 juin 1862, qui exige que les étamages soient faits à l'étain fin.

Je me propose de poursuivre cette étude qui me paraît avoir une grande importance au point de vue de la santé publique, et j'espère pouvoir adresser prochainement à l'Académie le résultat de mes observations.

— Note relative à l'influence des racines de végétaux vivants sur la putréfaction; par M. Jeannel. — Le projet d'assainir et d'utiliser les eaux des égouts de Paris, en les répandant sur 2,000 hectares de cultures maraîchères, aux portes de Paris, a causé des appréhensions à quelques hygiénistes. On s'est demandé si la presqu'île de Gennevilliers, recevant chaque jour l'énorme apport de 240,000 mètres cubes d'eaux putrides, ne deviendrait pas un dangereux foyer d'infection et ne menacerait pas la santé des populations, à Gennevilliers même, à Argenteuil, à Colombes, à Clichy, à Courbevoie, etc., et même jusqu'à Paris, dont les quartiers nord-ouest sont à 2 kilomètres seulement des terrains irrigués.

Cette grave question paraît résolue par la pratique. Les habitants des villages les plus rapprochés. les cultivateurs qui vivent sur le sol fertilisé par les eaux d'égouts ne sont sujets à aucune des maladies qu'on serait porté à redouter (fièvres paludéennes, affections typhiques).

Cette immunité résulte de ce que les végétaux sont de puissants agents d'assainissement. Sans doute; mais comment agissent-ils? Le fait de l'assainissement des terrains marécageux, des cimetières, etc., par les végétaux est incontestable, mais il est purement empirique : la démonstration scientifique n'en a pas été fournie jusqu'à présent.

M'étant proposé de reconnaître l'influence des racines des végétaux vivants sur les liquides putréfiés et infects, j'ai institué des expériences qui m'ont conduit aux conclusions suivantes :

1° Les racines des plantes en végétation ont pour effet d'arrêter la putréfaction des matières organiques tenues en suspension ou en dissolution dans l'eau.

2° Les racines des végétaux vivants fonctionnent comme sources d'oxygène, puisque, sous leur influence, les bactéries et les monades, ferments anaérobies de la putréfaction, disparaissent et sont remplacés par les infusoires aérobies qui vivent dans les eaux relativement salubres.

3° L'expérience directe confirme donc l'opinion vulgaire, qui attribue aux végétaux la propriété d'assainir le sol imprégné de matières animales en putréfaction.

— Sur les puits naturels du calcaire grossier; par M. Stanislas Meunier. — Voici comment l'auteur résume lui-même sa communication à l'Académie. — « Ce sont des cavités cylindroïdes plus ou moins verticales, d'une profondeur parfois si grande qu'on n'en peut découvrir le fond, et qui sont remplies de matériaux complétement différents de ceux qui constituent les roches encaissantes. Beaucoup de géologues ont pensé que ce sont des canaux d'éjection par lesquels sont sortis, à la suite de phénomènes géysériens, les éléments des terrains stratifiés. D'autres, au contraire, y voient le résultat d'une érosion venant de la surface, mais ni les uns ni les autres n'ont pu résoudre la question d'une manière définitive. Il était à penser qu'on serait plus heureux si, à l'observation pure et simple, on pouvait adjoindre l'expérience, car on était en droit de supposer que la forme des cavités ne serait pas la même si l'agent corrosif jaillissait d'en bas ou pénétrait au contraire par en haut.

C'est en effet ce qu'on observe. Des puits artificiels, creusés dans le calcaire par des jets d'eau acidulés, n'ont pris la forme des cavités naturelles que dans le col où le liquide arrivait par la partie supérieure des dalles. En même temps, ces expériences ont mis sur la voie de l'origine et du mode de formation de certains dépôts que les géologues n'expliquaient pas, et par exemple des sables de Rilly-la-Montagne, où M. Hébert voit un dépôt chimique et qui apparaissent comme le résultat de la dénudation subie par certaines assises du calcaire pésolithique.

— Sur les rapports existant entre la nature des aciers et la force coercitive; par MM. Trève et Durassier.

— M. Decharme adresse une note relative à un nouveau moyen de produire des vibrations sonores et des interférences sur le mercure.

Ce procédé indiqué par l'auteur consiste dans l'emploi d'un courant d'air dans un tube étroit dont l'extrémité vient affleurer à la surface du mercure. Les conditions de l'expérience étant convenablement réglées, on obtient des sons musicaux, et, à la surface du liquide, des ondes au moyen desquelles on peut produire des interférences, des concamérations fixes et symétriques, etc.

— M. de Molon, à propos d'une communication de M. Ménier, rappelle les observations qu'il avait publiées lui-même, sur la nécessité de la division des nodules de phosphate de chaux, pour rendre leur emploi efficace en agriculture.

— MM. Sivel, Crocé-Spinelli, G. et A. Tissandier, Jobert, annoncent à l'Académie le succès de l'ascension aérostatique entreprise par eux les 23 et 24 mars, sous les auspices de la Société française de navigation aérienne, et avec le concours de l'Académie. Les aéronautes ont séjourné vingt-deux heures quarante minutes dans l'atmosphère.

— M. Dumas place sous les yeux de l'Académie la copie d'un document qui existait dans les Archives de la ville de Paris, où il avait été découvert par M. Read et qui a trait à Salomon de Caus. Salomon de Caus est mort à Paris en 1626.

— Sur quelques conséquences d'un théorème général relatif à un implexe et à un système de surfaces; par M. G. Fouret.

— Sur une méthode de calcul des perturbations absolues des comètes; par M. Hugo Gylden.

— Sur les résidus de septième puissance; par M. P. Pepin.

— Sur l'équation du cinquième degré; par M. Brioschi.

— Sur la température relative des diverses régions du soleil, deuxième partie; région équatoriale et régions polaires; par M. Langley.

— Sur un théorème de géométrie; par M. Laguerre;

— Sur l'erreur de la formule Poncelet relative à l'évaluation des aires; par M. Chevilliet.

— Double réflexion intérieure dans les cristaux biréfringents uniaxes; par M. Abria.

— Recherches sur le groupe urique; par M. E. Grimaux.

— Amphibodes du golfe de Marseille; par M. J. D. Calta.

— Dépôts salins des laves de la dernière éruption de Santorin, et remarques à ce sujet de M. Charles Deville.

Séance du 5 avril. — Sur un cas singulier d'aimantation; par M. J. Jamin.

— Sur la théorie de l'aspiration avec des remarques sur la nouvelle note de M. Peslin; par M. Faye.

— Sur la limite de la carburation du fer; par M. Boussingault.

— Documents pour servir à l'histoire de la glycosurie; par M. Andral. — Après avoir passé en revue tous les insuccès qu'il a eus dans sa pratique et découragé ainsi ceux qui auront des diabétiques à traiter, M. Andral, qui n'a jamais guéri personne en essayant pourtant toutes les méthodes proposées, termine ainsi : « Il y a quelques années, on avait essayé de déduire des faits connus alors une théorie du diabète qui, semblant rendre plus claire le mécanisme de sa production, avait rationnellement conduit à un traitement qu'un instant on put croire infaillible; mais cette théorie, où la question de la pathogénie du diabète et de son traitement était réduite à une pure question de chimie, ne

put se soutenir devant les faits qui l'étendirent tout à coup, en montrant que le problème à résoudre n'était pas là tout entier. En y faisant intervenir, par l'expérimentation, l'action nerveuse, la physiologie a déplacé en même temps qu'elle a agrandi le champ des recherches ; mais nous venons de voir que, pour ce qui regarde la maladie qui, chez l'homme, s'appelle le *diabète*, les résultats de ces recherches expérimentales n'ont pas encore eu chez lui leur vérification complète. » — Conclusion. — Rien, rien, rien.

Le docteur Bouchardat est plus consolant, et surtout plus habile, car il guérit ses malades et il est sûr, dans la plupart des cas, du traitement qu'il fait suivre.

— MM. Sivel, Crocé-Spinelli, les deux Tissandier et M. Jobert rendent compte de leur ascension. De beaux résultats ont été obtenus : des gravures accompagnent leur relation ; nous renvoyons forcément au *Compte-rendu.*

— Le Mammouth à Mont-Dol (Ille-et-Vilaine) ; par M. Sirodot.

— Relation entre les périodes cycliques de la quadratrice d'une courbe algébrique de degré *m.* Note de M. Marie.

— Recherches sur les covariants ; par M. C. Jordan.

— Sur les applications des théories générales de la dynamique au mouvement d'un corps de forme variable ; par M. Durande.

— Sur les quantités de magnétisme et sur la situation des pôles dans les aiguilles minces ; par M. E. Bouty.

— Propriétés physiques des lames de collodion ; par M. E. Gripon.

— Sur la formation de l'acide iodique dans les flammes iodées ; par M. G. Salet. — L'iode, volatilisé dans la flamme de l'hydrogène, colore la zone oxydante de celle-ci en vert et donne un spectre particulier. Ce spectre est caractéristique de l'iode, mais il ne m'a pas semblé qu'il dût être attribué à ce métalloïde à l'état de liberté.

J'ai cherché à extraire de la flamme le composé qui le colore, et, à l'aide d'un dispositif déjà employé par moi dans des cas analogues, j'ai réussi à isoler une quantité assez notable d'acide iodique.

— Sur la substitution du mercure à l'hydrogène dans la créatine ; note de M. Engel, présentée par M. Wurtz.

— De l'inégalité d'action des divers isomorphes sur une même solution sursaturée ; par M. Lecoq de Boisbaudran.

— Sur un nouveau procédé de dessalement appliqué aux terrains salés du midi de la France ; par A. Joannon. — Ce problème, posé depuis longtemps, me paraît avoir reçu sa solution.

Procédés de dessalement. — Les terrains à améliorer sont drainés, défoncés à une grande profondeur (50 centimètres environ), puis couverts d'eau douce. L'eau filtre au travers des terres en dissolvant le sel qu'elles contiennent, puis va s'écouler par les drains. Cette opération doit être poursuivie avec submersion continue pendant trois mois au moins et cinq au plus, suivant la nature du sol ; après ce délai, la couche comprise entre le niveau des drains et la surface du champ se trouve dessalée.

Tels sont les moyens très-simples, comme on le voit, que j'ai employés d'abord en 1860 comme essai et sur une petite échelle dans le delta du Rhône ; puis en grand et sur une surface de plus de 100 hectares dans ma propriété de Tournebelle, près Narbonne (Aude).

— Anatomie d'un type remarquable du groupe des némertiens ; par M. F. Marion.

— Tumeurs produites sur les bois des pommiers par le puceron lanigère ; par M. Ed. Prillieux.

— Sur les bruits du cœur ; par M. Dezautière.

— Lumière zodiacale, observée à Toulouse, en février et en mars 1875 : note de M. Gruey, présentée par M. Puiseux.

— Sur une méthode de calcul des perturbations absolues des comètes ; par M. Hugo Gyldem.

— Sur les fontes manganésifères ; par MM. Troost et Hautefeuille. — Les fontes manganésifères présentent dans leur coulée, au sortir du haut fourneau, des particularités qui les distinguent immédiatement des fontes de fer ordinaire.

En effet, tandis que les fontes ordinaires lancent des étincelles et ne dégagent que par

intermittence quelques bulles gazeuzes pendant le refroidissement du métal, les fontes manganésifères préparées avec des minerais purs émettent, depuis leur sortie du haut fourneau jusqu'au moment de leur solidification, une si grande quantité de gaz combustible qu'une nappe gazeuse brûle d'une manière continue au-dessus du métal liquide.

Pendant la solidification le dégagement se fait par jets nombreux.

La nappe gazeuse et les jets brûlent comme du gaz hydrogène; ils ne présentent nullement l'aspect des flammes qui contiennent de l'oxyde de carbone.

C'est à la présence du manganèse dans les fontes qu'est dû ce phénomène, ce métal augmentant beaucoup la solubilité de l'hydrogène et diminuant ou annulant même celle de l'oxyde de carbone.

— Recherches sur le carbone de la fonte blanche; par MM. Schützenberger et A. Bourgeois. — Projet d'une méthode très-simple et très-expéditive de dosage du carbone combiné et du graphite dans la fonte.

— Théorie des tempêtes. Réponse à M. Faye; par M. H. Peslin; note présentée par M. Ch. Deville.

— Des courants supérieurs de l'atmosphère dans leurs relations avec des lignes isobarométriques; note de M. Hildebrand-Hildebrandsson, présentée par M. Charles Deville.

— Nouvelle formule destinée à calculer la force réfringente ou le numéro des lunettes de presbyte; par M. Monoyer.

— M. Hirsch demande l'ouverture d'un pli cacheté, déposé par lui le 3 octobre 1873. Ce pli est relatif à l'application de la théorie mécanique de la chaleur aux machines à air chaud.

— M. Demoget demande également l'ouverture d'un paquet déposé par lui le 12 janvier 1873. — Ce paquet contient la description d'un nouvel appareil magnéto-électrique.

Séance du 12 avril. — Comparaison des premières observations du passage de Vénus; par M. Puiseux. Lettre adressée au Président de la commission, — Les données qui ont servi de base au calcul sont les suivantes :

Pékin (Observateur : M. Fleuriais) :

Premier contact intérieur............	22 h.	0 m.	0 s.	
Deuxième — —	1	50	15	
Longitude admise....................	7	36	34	E.

Ile Saint-Paul (Observateur : M. Mouchez) :

Premier contact intérieur..........	19 h.	39 m.	2.5 s.	
Deuxième — —	23	3	6.1	
Longitude admise.......	5	0	44	E.

En partant de ces données et en faisant usage des *tables du soleil et de Vénus* de M. Le Verrier, je trouve, pour la parallaxe solaire moyenne, 8″.879, ou, en se bornant au chiffre des centièmes, 8″.88. Cette valeur diffère bien peu, comme on voit, du nombre 8″.86, auquel conduisent les déterminations de la vitesse de la lumière effectuées par MM. Foucault et Cornu, et qui est aussi la moyenne des valeurs déduites par M. Le Verrier de la théorie des perturbations planétaires. La valeur définitive ne pourra être conclue, bien entendu, que de l'ensemble des données astronomiques et photographiques recueillies par les diverses missions françaises et étrangères; mais ce premier résultat, si rapproché du nombre que les astronomes s'accordaient généralement à regarder comme le plus probable, est de nature à donner confiance dans le succès de la campagne scientifique à laquelle nos marins et nos astronomes ont pris une si large part.

— M. Faye fait une réponse au P. Secchi au sujet d'un mémoire de M. Langley, paru dans le dernier numéro des *Memorie dei spettroscopisti italiani* et qui est favorable à sa théorie des taches solaires.

— Résultats des observations faites en Suède sur les courants supérieurs de l'atmosphère; par M. Faye. — D'après l'auteur, ces observations que M. Charles Deville lui opposait comme contraires à sa théorie des cyclones, lui seraient au contraire favorables.

— Sur les variations ou inégalités périodiques de la température (onzième note); période du vingtième jour dodécuple. Novembre; par M. Ch Deville.

— L'Académie procède à la nomination d'un correspondant pour la section de géographie et de navigation, en remplacement de feu M. Chazallon.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 44,

M. le général Sabine obtient........................... 40 suffrages.
M. Gould.. 2 —

Il y a deux billets blancs. — M. le général est déclaré élu.

— Rapport sur un mémoire de M. Hennequin, intitulé : *De l'allongement du fémur dans le traitement de ses fractures;* par M. Sedillot, rapporteur.

— Etudes sur l'entraînement de l'air par un jet d'air ou de vapeur; par F. de Romilly.

— Sur un nouveau corps qu'on trouve dans l'urine après l'ingestion d'hydrate de chloral; par MM. Musculus et de Mermé. — Les auteurs proposent de désigner sous le nom d'*acide urochloralique* la substance qu'ils ont isolée de l'urine d'un malade qui prenait 4 à 5 grammes de chloral par jour. — L'urine du malade avait une réaction acide très-prononcée; elle réduisait la liqueur cupropotassique et elle montrait une rotation à gauche du plan de polarisation d'autant plus forte que la dose de chloral était plus élevée. Cet acide se présente en groupe de cristaux isolés en forme d'étoile et ressemblant sous le microscope à la tyrosine. — Les urines obtenues avec une dose de 4 à 5 grammes d'hydrate de chloral donnaient directement une déviation de 5 degrés et même de 6 degrés. Elles contenaient donc de 10 à 12 grammes de cette substance par litre. — Voilà qui nous paraît fort.

— M A. Bobierre adresse une note sur les inexactitudes que peut présenter le dosage de l'azote dans l'analyse des matières azotées employées comme engrais. Nous publierons cette note *in extenso,* le *Compte-rendu* n'en publiant que cinq à six lignes.

— M. Bobierre adresse en outre une note sur l'emploi d'un petit appareil appelé *cherche-plomb*, permettant de reconnaître la présence du plomb dans un étamage suspect, par le contact avec l'acide acétique cristallisable et avec l'iodure de potassium. — On voit que l'auteur s'est rencontré avec M. Fordos, dont nous publions plus haut le procédé.

Reconnaissons cependant, dans l'intérêt de la vérité, que M. Bobierre a la priorité dans cette heureuse application, car, dès 1871, le Conseil central d'hygiène publique de Nantes recevait communication de ce procédé et constatait « la rigoureuse netteté avec laquelle la présence du plomb était décélée ». Voir la brochure imprimée de cette époque.

— M. Pétion adresse une note dans laquelle il propose un nouveau moyen pour la conservation des bois. Il s'agirait de soumettre d'abord le bois à l'action prolongée de la fumée et de le recouvrir ensuite d'une couche de goudron ou d'un lait de chaux. Fumer les bois comme des jambons nous paraît peu pratique.

— Sur un ophthalmoscope à trois observateurs; par M. F. Monoyer.

— Étude calorimétrique sur les carbures de fer et de manganèse; par MM. L. Troost et P. Hautefeuille. — Les déterminations calorimétriques semblent établir :

1° Que les fers carburés sont constitués avec absorption de chaleur à partir de leurs éléments. Ce fait classe les fontes dans la catégorie des corps explosifs ou dans celle des dissolutions ;

2° Que le manganèse et le carbone s'unissent en dégageant beaucoup de chaleur. Sous ce rapport le carbure de manganèse Mn^3C est comparable aux composés les plus stables de la chimie minérale;

3° Que les combinaisons du fer, du manganèse et du carbone s'accompagnent également d'un grand dégagement de chaleur. Les ferro-manganèses sont donc des combinaisons véritables.

— Sur les matières optiquement actives autres que le glucose, qui existent normalement dans le vin et le caractérisent; par A. Béchamp.

— Sur la préparation de l'éthylène perchloré; par A. Bourgoin.

— Études des quantités de chaleur dégagées dans la décomposition par l'eau des bromures de quelques acides de la série grasse; par W. Longuinine.

— Dosage de l'acide carbonique de l'air, à bord du ballon le *Zénith*; par G. Tissandier.

« L'appareil habituellement employé pour doser l'acide carbonique au moyen des pesées ne peut pas être avantageusement employé en ballon. Nous avons eu recours à une disposi-

tion nouvelle, dont M. Hervé-Mangon nous a suggéré l'idée, d'après le principe de la méthode de M. Regnault.

« Notre appareil consiste en deux tubes cylindriques de verre, fermés à la lampe à leur partie supérieure. Leur hauteur est de $0^m.38$, leur diamètre de $0^m.03$. Ces tubes sont remplis de pierre ponce lavée et calcinée, imbibée d'une solution de potasse caustique, précipitée par le chlorure de baryum et parfaitement exempte d'acide carbonique. L'air extérieur, appelé à l'aide d'un aspirateur à retournement, était prélevé à 6 mètres au-dessous de la nacelle, à l'extrémité d'un mince tuyau formé par des tubes à gaz, reliés à l'aide de caoutchouc. L'air traversait d'abord un tube en U, rempli de coton, destiné à arrêter les parcelles de sable servant de lest, qui eussent pu contenir du carbonate de chaux; il arrivait à la partie inférieure du premier tube à potasse, qu'il traversait de bas en haut, et s'engageait de la même manière dans le second tube. En circulant dans ces deux tubes, l'air était complétement dépouillé d'acide carbonique. A la sortie de l'appareil, il passait dans un flacon témoin contenant une solution de baryte caustique; qui est restée limpide pendant toute la durée des expériences. L'aspirateur contenait 22 litres d'eau, additionnée d'un tiers d'alcool destiné à empêcher la congélation du liquide par le froid.

« La première expérience a été commencée le 23 mars à huit heures quarante-cinq minutes du soir, à l'altitude de 890 mètres au-dessus du niveau de la mer. Elle a duré jusqu'à dix heures sept minutes. Dans cet espace de temps, nous avons fait passer dans nos premiers tubes 110 litres d'air, en retournant cinq fois l'aspirateur. L'aérostat est resté sensiblement sur l'horizontale; sa hauteur n'a varié que de 100 mètres environ.

« La seconde expérience a été faite le 24 mars, de trois heures trente-cinq minutes à quatre heures trente minutes du matin. Pendant tout ce temps l'aérostat a plané à l'altitude de 1000 mètres. La pression barométrique est restée presque absolument constante. Par suite de quelques dispositions à donner à l'appareil, nous n'avons pu faire passer dans nos seconds tubes que 66 litres d'air.

« Après ces expériences, qui se sont exécutées dans les conditions les plus favorables, les tubes à potasse ont été rapportés à terre pafaitement intacts, grâce à un emballage minutieux.

« M. Hervé-Mangon et moi nous avons déterminé la proportion d'acide carbonique qu'ils contenaient, en séparant le gaz de la façon suivante. Les tubes à pierre ponce potassique ont été munis à leur partie supérieure d'un entonnoir où l'on a versé, par portions successives, de l'acide sulfurique étendu d'eau, qui décomposait le carbonate de potasse formé. L'acide carbonique isolé était chassé à travers un tube à dégagement dans une longue éprouvette de verre graduée, remplie de mercure et retournée sur une cuve à mercure. On a chauffé l'appareil jusqu'à l'ébullition, afin de dégager les dernières traces du gaz. On a enfin mesuré le volume de l'acide carbonique recueilli dans le tube gradué, en l'absorbant par la potasse caustique. Les corrections de pression, de température, etc., ont été faites avec grand soin, et les lectures ont été exécutées à l'aide du cathétomètre. Voici les résultats de nos dosages :

Altitude.	Volume d'acide carbonique pour 10000 d'air à zéro et à 760 millimètres.
800 à 890 mètres	2.40
1000 mètres	3.00

« Cette différence de 2,4 à 3,0 est dans les limites de variation des expériences exécutées à terre.

« On sait que la proportion d'acide carbonique existant dans un même volume d'air, à la surface du sol, est en moyenne :

D'après Thenard	4.00
— Th. de Saussure	4.15
— M. Boussingault	4.00
— M. Truchot	4.09
— M. Schulze	2.90
— M. Henneberg	3.20

« Au sommet du Puy-de-Dôme, à 1446 mètres d'altitude, M. Truchot a trouvé, pour 10,000 d'air, un volume d'acide carbonique de 2,03.

« Nos résultats semblent indiquer que la proportion d'acide carbonique existant dans l'air décroît avec l'altitude; mais pour arriver à des conclusions certaines, il est nécessaire d'exécuter des dosages à des hauteurs plus considérables. Nos expériences seront prochainement continuées, dans le cours d'une ascension aérostatique à grande hauteur, que nous préparons avec MM. Crocé-Spinelli et Sivel.

« Nous ajouterons que la méthode d'analyse employée par nous à bord du *Zénith* a été préalablement étudiée à la surface du sol, et que nous avons déterminé, par de nombreuses opérations préparatoires, les conditions de fonctionnement de l'appareil. »

On sait que cette ascension aérostatique a eu lieu et quel en a été le malheureux dénouement. La catastrophe du *Zénith* a occupé la presse depuis le 15 avril dernier et on pourrait écrire un numéro tout entier sur le récit de cet horrible drame à jamais regrettable. Sur les trois savants qui prirent part à cette expédition malheureuse, un seul, M. Sivel, nous était inconnu; mais, d'après tout le bien qu'on nous dit de lui, il est à regretter qu'il n'ait pas cédé sa place au Président de la Société française de navigation aérienne. M. G. Tissandier, le seul survivant, a fait dans ce journal, pendant deux ans, les articles de chimie pratique industrielle, travail dans lequel il a été remplacé par M. Gabriel Pouchet lorsque son goût pour les régions élevées le détourna du laboratoire. Quant à M. Crocé-Spinelli, nous eûmes occasion de le voir souvent et fûmes toujours charmé de ses relations aimables, de sa modestie et de ses connaissances scientifiques aussi profondes que variées.

Aussi, quand nous sûmes qu'il préparait une expédition aéronautique, celle qu'il fit avec tant de succès scientifique avec M. Sivel, le 22 mars 1874, et dont nous avons donné le compte-rendu complet dans le numéro de mai 1874, page 400, ne pûmes nous nous empêcher d'écrire, dans ce journal (n° de mars 1874, p. 277), cette phrase malheureusement prophétique pour une campagne suivante : « M. J. Crocé-Spinelli annonce qu'il prépare une nouvelle ascension dans un but purement scientifique, et exprime le désir que l'Académie veuille bien s'intéresser à cette expédition. — D'après le programme de l'auteur, cette ascension paraît être une tentative bien périlleuse, et on doit féliciter le jeune savant de son courage, tout en le détournant de son projet. »

Cette expédition, qui nous effrayait, s'accomplit avec le plus grand succès; le jeune savant recommença donc de plus belle, et malheureusement il n'eut pas, pour sa dernière expédition, un avis paternel et prudent des savants qui patronnèrent sa nouvelle tentative, où, s'il l'eût, ce que nous aimons à croire, il passa outre avec ses deux compagnons d'infortune.

— La section de géométrie, par l'organe de son doyen, M. Chasles, présente la liste suivante de candidats, pour la nomination d'un membre, en remplacement de M. Bertrand, élu secrétaire perpétuel.

En première ligne.	M. Bouquet.
En deuxième ligne et par ordre alphabétique............	M. Darboux.
— — —	M. Jordan.
— — —	M. Laguerre.
En troisième ligne, par ordre alphabétique..............	M. Mannheim.
— — —	M. Moutard.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

De l'analyse quantitative du cinabre.

Par Friedrich Gramp (1).

Ayant eu à analyser diverses espèces de cinabres, destinés à des emplois industriels, j'ai commencé par faire une série d'essais pour déterminer quel est le meilleur procédé à suivre, pour le dosage du soufre de ce produit. Toutes les méthodes usitées jusqu'à ce jour ne m'ont

(1) *Journal für praktische Chemie*, janvier 1875, n° 2.

point satisfait; aussi ai-je essayé, sur les conseils de M. le professeur *Kaemmerer*, d'attaquer le cinabre par l'acide nitrique, en tube scellé, d'après la méthode de *Carius*, pour produire ainsi de l'acide sulfurique et le doser à l'état de sulfate de baryte.

L'attaque du cinabre par l'acide nitrique, de densité 1.2, fut incomplète à la température de 150 degrés; l'oxydation totale s'opéra très-facilement, lorsque l'on eut chauffé pendant deux heures, à 120 degrés, avec de l'acide de densité 1.4; j'évaporai l'acide nitrique et je précipitai l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, après addition d'acide chlorhydrique; dans la liqueur filtrée je précipitai le baryum par l'acide sulfurique; enfin je précipitai le mercure par l'acide phosphoreux et je le pesai à l'état de protochlorure.

Lorsque le cinabre est mélangé de petites quantités de sulfate de chaux, de sulfate de baryte, d'acide silicique, ces impuretés ne sont pas dissoutes ou ne le sont qu'en partie par l'acide nitrique; il est facile d'en reconnaître la nature, de les séparer et même de les doser. L'exécution de l'analyse entière par cette méthode demande moins de temps que par les autres procédés, et les résultats sont très-exacts.

DE LA FERMENTATION ET DE LA PUTRÉFACTION
CONSIDÉRÉES
AU POINT DE VUE DE LA PHYSIOLOGIE.

Par M. CHARLES BLONDEAU.

Dans une des dernières séances de l'Académie de médecine, M. Poggiale a dit en répondant aux assertions de M. Pasteur : Si les expériences de MM. Lechartier et Bellamy viennent à l'appui de notre théorie et en sont la confirmation, je ne comprends pas que dans ces expériences il y ait fermentation sans qu'il y ait eu organisation, développement et multiplication de globules, car pour M. Pasteur, il n'y a jamais fermentation alcoolique proprement dite, sans qu'il y ait simultanément organisation, développement, multiplication de globules, ou vie poursuivie de globules déjà formés. Vous mettez aujourd'hui à la place du mot *globule* le mot *cellule*, je le veux bien, mais vous conviendrez, je pense, que les cellules des poires et des pommes ne peuvent être considérées comme des globules. Quoi qu'il en soit, si la définition de M. Pasteur devait comprendre les cellules végétales comme il l'a énoncé, la vie dans les végétaux, comme dans les animaux, ne serait qu'une *fermentation universelle.*

M. Pasteur ayant répliqué que ce serait bien possible, M. Poggiale a ajouté : Vous ne l'avez pas prouvé! Personne n'a le droit de dire aujourd'hui que la vie dans les végétaux et les animaux n'est qu'une fermentation, et que les actions chimiques des cellules ne sont que des fermentations.

Nous en demandons bien pardon à M. Poggiale, il y a quelqu'un qui, après bien d'autres, a le droit de soutenir que tous les phénomènes chimiques qui s'accomplissent dans l'économie vivante ne sont que des fermentations, et c'est celui qui a cherché à établir que toutes les réactions qui s'y produisent sont analogues à celles qu'on a désignées sous le nom de fermentation, et sont dues, suivant lui, à une seule et même cause, c'est-à-dire à des sécrétions produites par des cellules vivantes, et qu'en un mot la vie doit être considérée comme le résultat d'une fermentation universelle (1).

La cellule est, ainsi qu'on le sait, le point de départ, la cheville ouvrière de toute organisation : c'est elle qui préside à la formation du corps, c'est elle qui l'entretient, c'est

(1) M. Mialhe, dont l'autorité est si grande en ces sortes de matières, a répondu en ces termes à l'assertion de M. Poggiale : « Van-Helmont, Descartes, Sylvius, Willis, etc., professaient que tout changement dans le mélange des humeurs est constamment le résultat de la fermentation; que la digestion est une véritable fermentation opérée par l'intervention d'un ferment; qu'elle a lieu dans les premières voies, par la réunion de la salive avec le suc pancréatique et la bile; que le sang est le centre et la réunion de toutes les humeurs

elle qui le détruit. C'est en effet la réunion des cellules qui compose les organes, ce sont leurs sécrétions qui en permettent le jeu, et lorsque l'être organisé a terminé le cours de son existence, ce sont encore les cellules qui sont chargées d'émettre les ferments qui doivent amener sa destruction. Ces deux ordres de phénomènes si différents en apparence, les uns qui servent à l'entretien et à la conservation de la vie, les autres qui amènent la dissolution de l'être organisé, sont produits par une seule et même cause, par la fermentation, en désignant par ce mot toute action chimique produite par un ferment. C'est à elle qu'il faut attribuer la transformation qu'éprouvent les aliments pour pouvoir servir à la nutrition, c'est elle qui engendre la substance au moyen de laquelle s'entretient la chaleur nécessaire à la vie, c'est elle qui préside à toutes les réactions qui s'accomplissent dans l'être organisé; et pour tout dire en un mot, la vie que l'on avait placée sous la dépendance d'une combustion générale, universelle, doit être regardée aujourd'hui comme le fait d'une fermentation générale, universelle.

Pour parvenir à établir cette vérité d'une manière incontestable, nous allons étudier ce qui se passe dans l'être organisé alors qu'il est soumis à l'influence de la force vitale, et lorsqu'il est soustrait à l'impulsion de cette force. C'est en examinant avec soin les phénomènes qui se manifestent dans ces deux circonstances, que nous acquérons la conviction que la nature procède de la même manière pour constituer l'être et pour le détruire, ce qui conduit à reconnaître que la mort peut servir à découvrir le secret de la vie.

Quant aux ferments qui sont engendrés dans l'économie vivante, on ne saurait élever aucun doute au sujet des fonctions qu'ils remplissent, lorsqu'on sait que *la diastase animale* est nécessaire pour transformer l'amidon en sucre; *que la pepsine* et *la ptyaline* sont indispensables pour faire subir aux aliments cette transformation qui les rend assimilables; que *la pancréatine*, qui vient joindre son action à celle des ferments précédents, complète leur œuvre en émulsionnant les matières grasses, ce qui leur permet, sous cette nouvelle forme de pénétrer dans l'économie. Or tous ces ferments sont contenus dans les liquides sécrétés par les glandes, lesquelles sont formées elles-mêmes par la réunion de cellules, et ces ferments se retrouvent, avec toutes leurs propriétés, quand on est parvenu à les extraire du liquide qui leur sert de véhicule.

Quant au ferment qui joue un des rôles les plus importants dans l'économie, nous voulons parler du ferment donnant naissance à la fermentation alcoolique, à celle qui change le sucre contenu dans le sang à l'état normal, en alcool et acide carbonique, et engendrant ainsi le liquide qui, en brûlant dans l'économie, produit la chaleur animale : ce ferment, qui n'est autre que les globules sanguins, est sécrété par les parois des vaisseaux dans lesquels circule le fluide nourricier, et l'alcool, dont il provoque la formation, fournit en brûlant la chaleur nécessaire à l'accomplissement des différentes fermentations qui se produisent dans l'intérieur du corps organisé.

Pour parvenir à interpréter les phénomènes de décomposition et de désorganisation auxquels donnent lieu les ferments, nous choisirons nos exemples parmi ceux qui se

---

des sécrétions; que la calorification, ce feu vital différent du feu ordinaire, est à son tour maintenu par le mélange uniforme du sang avec les autres humeurs de l'économie; que les maladies elles-mêmes ne peuvent être expliquées que par les principes chimiques.

Ces idées, tour à tour adoptées et combattues, ont traversé les siècles. Il était réservé à notre époque de convertir en réalité ce qui n'était dans le principe que des conceptions de l'esprit.

Jusqu'à présent, chez les animaux, deux ferments sont bien connus : la *diastase* et la *pepsine*; mais il en existe certainement d'autres qui concourent également à l'entretien de la vie. Bien plus, il n'est pas douteux qu'en outre de *ces ferments physiologiques*, l'économie n'en renferme souvent d'autres d'une spécificité particulière, et qui, comme source de réactions chimiques anormales, pourraient être nommés *ferments pathologiques*. Si on n'admet pas leur existence, il est impossible de comprendre certains phénomènes morbides, tels que le choléra, la fièvre jaune, la peste, la fièvre typhoïde, la variole, la rage, la morve, la syphilis, l'infection putride, etc.

Telles sont les raisons qui nous font applaudir à cette définition que : « *la vie est le résultat d'une fermentation universelle.* » Nous sommes heureux de pouvoir ajouter que cette manière d'expliquer l'accomplissement des phénomènes vitaux est partagée par un grand nombre de physiologistes. (*Bulletin de l'Académie de médecine*, séance du 23 mars 1875.)

présentent le plus souvent sous nos yeux, et qui se prêtent le mieux à l'observation; et sous ce rapport, noûs ne pouvons mieux faire que d'étudier ce qui se passe dans la cuve du vendangeur, dans laquelle on entasse les grappes de raisin, pour faire subir au jus qui y est contenu une série de transformations, à la suite desquelles il se trouve converti en un liquide alcoolique, agréable au goût et salutaire au corps, mais qui, s'il reste exposé quelque temps à l'air, se convertit en une liqueur d'un goût acide, saveur qui ne tarde pas à disparaître, pour faire place à un liquide neutre duquel se dégagent quelques bulles d'acide carbonique, dernier terme auquel aboutit le carbone de la matière organique avant de faire retour à l'atmosphère.

Quand on examine au microscope un grain de raisin parvenu à un état de maturité complète, on découvre dans son intérieur des globules de forme particulière, ovoïdes, presque sphériques, lesquels se trouvent engagés dans la pulpe du fruit. Tant que ces globules restent à l'abri de l'air, tant qu'ils sont protégés contre l'action de ce fluide par l'enveloppe qui recouvre le fruit, ces globules restent inertes, et le fruit peut se dessécher sans qu'aucun mouvement fermentescif se produise dans le jus sucré qui remplit l'intérieur du grain. Mais si l'on vient à écraser ce grain, et qu'on mette ainsi les globules du ferment en rapport avec l'oxygène de l'air, ce fluide exerce une action excitatrice sur le ferment, à la suite de laquelle se détermine le mouvement que l'on observe dans la masse. L'acte de la fermentation commence alors pour ne plus cesser que lorsque la matière organique aura entièrement disparu. Un fait bien digne de remarque, c'est que, tandis que l'oxygène de l'air est indispensable pour réveiller le ferment et le tirer de l'état de torpeur dans lequel il est plongé, un contact trop prolongé de ce fluide lui devient nuisible, et c'est pour se soustraire à son action que le ferment dédouble le sucre et dégage un torrent d'acide carbonique qui chasse l'air du milieu dans lequel il doit se développer.

Le sucre est donc la matière que le ferment emploie pour constituer le milieu dans lequel s'exerce son action, et cette substance ne doit pas seulement lui fournir l'acide carbonique qui le préserve du contact de l'air, mais encore l'acide lactique, qui communique au liquide une réaction acide, car le ferment alcoolique a besoin d'un milieu acide pour qu'il puisse se développer convenablement. Cette double réaction se produit à l'aide d'un agent sécrété par les globules du ferment, et qui n'est autre que *la diastase*, que l'on peut se procurer en précipitant au moyen de l'alcool la dissolution préalablement filtrée, dans laquelle ce ferment se trouve contenu.

Cette diastase présente cela de remarquable, c'est qu'indépendamment de la faculté qu'elle possède de changer le sucre en son isomère l'acide lactique, et de dédoubler le sucre en alcool et acide carbonique, elle décompose la matière grasse que contient le raisin, en acide succinique et glycérine, et qu'elle peut même unir un équivalent d'eau à un équivalent de saccharose de manière à transformer ce dernier en glycose, seule espèce de sucre qui soit susceptible de fermenter directement.

Lorsque le ferment est parvenu à constituer un milieu approprié à sa nature, alors il se nourrit et se multiplie en assimilant la matière albumineuse contenue dans le liquide avec lequel il se trouve en rapport (1). Pendant ce temps il émet des bourgeons qui, se détachant peu après de sa surface, constituent de nouveaux globules, qui viennent joindre leur action

---

(2) La preuve que le ferment ne se nourrit pas de sucre, ainsi que certains chimistes l'ont admis, a été fournie par nous dans un mémoire que nous avons publié en 1872 (*Moniteur scientifique*, n° 366, p. 499). Nous nous bornerons à la rappeler brièvement:

Le ferment mis dans de l'eau sucrée qui ne contient pas d'albumine peut produire de l'acide lactique et dédoubler une faible quantité de sucre en alcool et acide carbonique; mais, comme il ne se nourrit pas, il ne peut se reproduire et son action s'épuise au bout de peu de temps. Si on prend de l'eau ne contenant pas de sucre, mais de la matière albumineuse, et qu'on introduise dans son intérieur une certaine quantité de levûre de bière, cette levûre reste inerte tant qu'on n'a pas chassé au moyen d'un courant de gaz carbonique l'air qui était contenu dans son intérieur. Mais aussitôt que ce fluide est expulsé, on voit les globules du ferment se multiplier, et le poids de ces corps, que l'on retrouve après l'expérience, est beaucoup plus considérable que le poids du ferment qu'on avait introduit.

à celle des anciens, de sorte qu'ils concourent tous ensemble à la destruction du sucre contenu dans le liquide au sein duquel ils se développent.

Quand le sucre se trouve épuisé, et que le ferment ne peut plus produire de nouvelles quantités d'acide carbonique, dont le but est de s'opposer à l'accès de l'air qui tend toujours à pénétrer dans la masse liquide, alors le ferment revêt une autre forme pour compléter la désorganisation que les globules ont commencée. Ces globules se réunissent entre eux, et forment une membrane qui se porte à la surface du liquide, dans le but de se mettre en rapport avec l'atmosphère. Cette membrane organisée, ainsi que toute substance réduite en lame très-mince, jouit de la propriété de condenser l'oxygène à sa surface, et de l'amener ainsi à un état sous lequel il peut facilement se combiner aux matières combustibles, et en particulier à l'alcool qui se trouve contenu dans la liqueur fermentée. L'alcool, substance éminemment combustible, reçoit le premier l'action de l'oxygène, et se transforme successivement en aldéhyde, acide acétique, acide carbonique et eau, ce qui complète la destruction de la matière sucrée et lui permet de faire retour à l'atmosphère.

Mais l'activité de la membrane est loin d'être épuisée par ce premier travail : la matière albuminеuse qui a passé dans les globules dont elle est formée, ne doit pas échapper à l'action comburante de l'oxygène ; aussi brûle-t-elle lentement, et, pendant tout le temps que dure cette combustion, il se dégage de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau qui vont se rendre dans l'atmosphère. Après un certain laps de temps, il ne reste plus, de toutes les substances organisées qui entraient dans la composition du raisin, que des matières inorganiques, des sels tels que des sulfates, des phosphates, des chlorures, en un mot des cendres qui constituent un résidu tel que celui qu'aurait laissé le raisin qui aurait éprouvé une véritable combustion, de la nature de celles qui se produisent dans nos foyers.

Pour restituer la matière organisée à la matière inerte, la nature a souvent recours à un autre mode de décomposition, que l'on nomme *pourriture*, et ce n'est en réalité qu'une des variétés de la putréfaction.

Si la vendange, à l'époque de la maturité, vient à rencontrer un temps humide et pluvieux, les raisins absorbent par l'intermédiaire des racines, une certaine quantité d'eau ; à la suite de cette absorption, l'enveloppe qui recouvre le grain de raisin se distend et, ne pouvant résister à l'effort de la pression intérieure, elle se rompt sous l'influence de cette pression, ce qui a pour effet de mettre la substance intérieure du grain en rapport avec l'atmosphère. Dans ces conditions, le grain de raisin, au lieu de fermenter, pourrit. Le ferment alcoolique se change en un ferment de putréfaction, chargé de produire les mêmes effets, mais par des moyens différents. Dans le cas de la putréfaction, le sucre et la substance albuminoïde se métamorphosent sous l'action du ferment, et se changent en des produits dont la nature n'est pas encore bien déterminée, en même temps qu'il se dégage une odeur spéciale et bien caractéristique, qui prouve que des corps odorants d'une nature particulière ont pris naissance dans le fruit.

Au bout de quelque temps, le ferment de la putréfaction revêt une autre forme et se présente sous l'aspect d'une moisissure blanchâtre qui enveloppe le grain, et qui, en condensant l'oxygène à sa surface, détermine la combustion des substances qui se sont formées, ainsi que celle de la membrane mycodermique elle-même.

Ce que l'on doit surtout remarquer dans les deux exemples que nous venons de citer, c'est la différence sous laquelle se présente la décomposition, selon qu'elle se produit sous l'influence de l'air ou en l'absence de ce fluide. Mais dans l'un et l'autre cas, c'est le même ferment qui remplit la même fonction, c'est-à-dire qui est chargé de rendre au monde inorganique la matière organisée, et qui parvient à son but par deux moyens différents par la forme, identiques par le fond, savoir : l'appropriation de la matière à pouvoir être brûlée par l'oxygène de l'air.

Ce qui se passe dans l'acte de la maturation du fruit de l'olivier vient confirmer ce que nous avons dit au sujet des rapports intimes qui unissent la matière vivante à la matière morte, cette dernière devant subir des transformations analogues à celles qu'elle a éprouvées pendant sa vie, avant de pouvoir faire retour à l'atmosphère.

Quand on examine au microscope une tranche très-mince de la pulpe d'une olive, quelque

temps avant l'époque de sa maturité, on observe dans son intérieur des globules ronds, transparents, qui ne sont autres que le ferment chargé de modifier la constitution du péricarpe, et c'est à la suite de cette modification que de l'huile prend naissance dans l'intérieur de la baie. Lorsque cette transformation est effectuée, alors le ferment change d'aspect, il s'étale sur le résidu de l'olive en formant une membrane de couleur verte qui avec le temps devient d'une teinte jaunâtre, et qui sous cette nouvelle forme désorganise le résidu de la pulpe d'olive, la brûle ainsi que l'huile qu'elle contient, et cela au moyen de l'oxygène de l'air qu'elle a condensé à sa surface.

Les phénomènes que présente la pulpe de l'olive, pendant sa maturation et sa combustion, se reproduisent dans le caséum, qui mûrit également lorsqu'il est placé dans des caves obscures et froides telles que celles qui existent à Roquefort. Le lait des brebis, qui sert à la fabrication de ces fromages, contient dans son intérieur des globules d'un ferment qui a été sécrété par les glandes mammaires qui ont produit également le liquide. Ces globules accompagnent le caséum lorsqu'il a été précipité par la présure, et ces germes, en se développant et en se multipliant, transforment le caséum en une matière grasse. Lorsque cette transformation s'est accomplie, les globules prennent la forme d'un végétal mycodermique auquel on a donné le nom de *Penicillium glaucum*, lequel envahit bientôt la surface du fromage, et finit à la longue par former une membrane destinée à brûler la matière grasse, laquelle se transforme d'abord en un corps d'une saveur aussi forte et aussi piquante, que la matière grasse était douce et onctueuse. Cet acide lui-même est brûlé, et finit par disparaître complétement sous forme d'acide carbonique et d'eau.

Ce que présente de particulièrement remarquable la transformation qu'éprouve le caséum dans les circonstances que nous venons de mentionner, c'est qu'elle nous offre un exemple d'un ferment sécrété par un animal, et qui prend la forme d'un végétal pour remplir les fonctions que la nature l'a chargé d'exécuter. Ce fait prouve que la distinction que les savants ont cru devoir établir entre la vie animale et la vie végétale est tout à fait arbitraire, et que le règne organique forme un seul et même tout, dans lequel les formes seules des êtres qui le composent sont différentes; mais, quant au principe qui préside à leur existence, il est toujours le même.

Lorsque le caséum n'est pas placé dans les conditions qui se trouvent réalisées dans les caves de Roquefort, et qu'il est simplement mis au contact de l'air et soumis à l'action d'une température élevée, le mode d'action du ferment qu'il porte avec lui change de nature, et le fromage, au lieu de mûrir, pourrit ainsi que le fait un fruit placé dans les mêmes circonstances. Dans ces conditions nouvelles, le ferment qui a besoin pour se développer d'un milieu à réaction alcaline, est forcé, pour satisfaire à cette obligation, d'agir sur le caséum pour le décomposer en ammoniaque et en produits divers, au nombre desquels on rencontre de la *leucine* qui est soluble dans l'eau, et une certaine quantité de matière grasse qui y est insoluble. Il se produit, en outre, une réaction entre les divers éléments du caséum qui sont mis en liberté, et à la suite de laquelle prennent naissance de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène phosphoré, lesquels, se mélangeant à l'ammoniaque formée en même temps, communiquent au caséum, qui a éprouvé un commencement de putréfaction, une odeur nauséabonde, telle que celle que répand par exemple le fromage de Marolles.

Quand le ferment s'est multiplié dans ce milieu putride qui convient à son développement, lorsqu'il a fait subir à la matière caséeuse les transformations nécessaires pour qu'elle puisse être brûlée par l'oxygène, il s'étale à la surface du fromage sous forme de moisissure, et devient alors capable de condenser l'oxygène qui doit opérer la combustion de la matière caséeuse transformée, ainsi que celle de la membrane organique qui forme la moisissure.

D'après l'ensemble des faits à l'examen desquels nous venons de nous livrer, on ne saurait mettre en doute que la fermentation et la putréfaction ne soient deux formes différentes sous lesquelles se manifeste une action identique, celle qui a pour but de restituer à l'atmosphère la matière organisée qui a joui de la vie, et les procédés que la nature met en usage dans cette double circonstance sont identiques à ceux dont elle se sert pour produire les différentes réactions qui s'accomplissent dans l'économie, c'est-à-dire qu'ils sont le résultat de sécrétions, lesquelles contiennent les ferments appelés à composer les organes qui doivent

faire partie des corps. ou bien à les décomposer. C'est ce que nous avons voulu exprimer en disant que les phénomènes de fermentation et de putréfaction sont des actes physiologiques, au même titre que toutes les réactions chimiques qui s'accomplissent dans l'économie.

Si on désire encore avoir des preuves évidentes de la loi générale que nous venons formuler, on peut les trouver dans l'examen des faits qui se passent dans la décomposition des cadavres enfouis dans le sol à des profondeurs plus ou moins grandes.

Lorsque le corps de l'homme ou celui d'un animal est enfoui dans la terre à une profondeur telle qu'il se trouve mis complétement à l'abri du contact de l'air et de la lumière, les cellules qui entraient dans la composition des organes, alors qu'elles fonctionnaient encore sous l'influence de la vie, ont sécrété les ferments chargés d'opérer la transformation de ces organes qui ne sont plus soumis à l'action de la force vitale, et commencent par les changer en matières combustibles. Dans ce but les ferments agissent sur les matières albumineuses contenues dans les cellules elles-mêmes, les métamorphosent en une matière grasse, éminemment combustible, et qui n'est autre que le gras de cadavre auquel Fourcroy a donné le nom d'*adipocire*.

Après un séjour suffisamment prolongé dans l'intérieur de la terre, le cadavre, qui s'est transformé en une masse graisseuse, peut persister dans cet état pendant une longue suite d'années, ainsi que l'ont prouvé les corps que l'on a exhumés du cimetière des Innocents pour leur donner un lieu de sépulture situé en dehors des murs de la capitale. Mais si une circonstance permet à l'air de pénétrer jusqu'à ces corps ainsi transformés, les germes des ferments, qui étaient restés inertes en l'absence de l'air, se réveillent alors, se développent, se multiplient, et par le fait de leur réunion donnent naissance à une moisissure qui s'étend sur toute la surface du corps, et sous cette forme condense l'oxygène de l'air avec lequel elle se trouve en rapport, brûle ainsi lentement la matière grasse qui constituait le cadavre, lequel ne laisse bientôt après lui qu'un amas de cendres provenant des matières minérales qui entraient dans sa composition.

Mais si, au lieu d'enfouir le corps de l'animal dans le sol, on l'abandonne au contact de l'air et de la chaleur, alors la putréfaction s'en empare immédiatement, et la décomposition se produit sous une forme différente : le ferment change son mode d'action pour l'adapter aux conditions extérieures dans lesquelles il est appelé à fonctionner. Dans ce cas la dissolution du corps se produit avec dégagement d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène phosphoré, provenant de la décomposition des matières albuminoïdes, lesquelles font partie de la constitution des organes, et la décomposition du cadavre s'opère de la même manière que celle du caséum exposé à l'air et dont nous avons parlé précédemment.

De là nous concluons que la fermentation et la putréfaction ne diffèrent que par les circonstances extérieures dans lesquelles la matière organique se trouve placée, qu'elles n'ont qu'un seul et même but, celui de faire disparaître cette matière et la restituer au monde inorganique, lequel pourra la céder de nouveau à la nature vivante, pour la faire rentrer ainsi dans la circulation de la vie. Mais il y a toujours deux temps principaux dans ce retour de la matière organique à la source d'où elle tire son origine, celui de la transformation des matériaux de l'organisme en substances combustibles, susceptibles d'être brûlées par l'oxygène de l'air, et celui dans lequel cette combustion s'opère et qui ne cesse que lorsque la substance membraneuse, la moisissure qui la détermine, a elle-même disparu sous forme d'acide carbonique, de gaz ammoniaque et d'eau.

Nous croyons avoir ainsi répondu à la difficulté qui a été soulevée par M. Bouillaud, lorsque, dans une des dernières séances de l'Académie de médecine, ce savant professeur a demandé à M. Pasteur quels étaient les ferments des ferments, ou en d'autres termes : comment les ferments, qui sont des êtres vivants et qui contiennent des matériaux de même ordre que ceux de tous les êtres vivants, peuvent-ils se décomposer à la suite des décompositions qu'ils ont eux-mêmes provoquées ? Comment peuvent-ils disparaître, ou au moins être réduits à leurs seuls germes, lesquels sont éternels, autant du moins que la vie peut être éternelle à la surface de la terre ? Comment les matériaux qui composent l'espèce peuvent-ils se gazéifier et faire retour à l'atmosphère sous les formes plus ou moins minérales de la vapeur d'eau, du gaz acide carbonique, des gaz hydrogène ou azote, du gaz ammoniaque ?

Au lieu de répondre à la question ainsi posée par M. Bouillaud, M. Pasteur a cru devoir rééditer sa théorie de la fermentation alcoolique qui répond suivant lui à toutes les objections. Voici quelle est, en résumé, cette théorie d'après laquelle on peut résoudre, suivant M. Pasteur, toutes les difficultés. A l'époque de la maturité du raisin, il arrive que la surface des grains et du bois des grappes sont recouverts çà et là, sous forme de fine poussière, et en nombre extraordinaire, des germes d'une petite plante cellulaire qui a la propriété, une fois qu'elle a commencé sa germination sous l'influence d'une très-faible quantité d'air, de se multiplier indéfiniment en l'absence absolue de gaz oxygène libre, et de provoquer, corrélativement à sa vie, la décomposition du sucre en acide carbonique qui se dégage, et en alcool qui reste en dissolution dans la masse liquide. Dans cette première phase de l'opération, le ferment élimine à l'état de gaz carbonique plus de 50 pour 100 de la matière sucrée (1).

Au fur et à mesure que la matière sucrée contenue dans le grain de raisin disparaît, la chaleur développée par le mouvement fermentescif diminue, et au bout d'un temps plus ou moins long, la masse tout entière entre en repos. Mais ce repos n'est que momentané; le ferment alcoolique (*mycoderma vini*), après avoir joué son rôle, tombe épuisé au fond de la cuve et cède la place à un autre ferment (*mycoderma aceti*), qui entre actuellement en scène. Toutefois, si par leur structure ces deux ferments se ressemblent, combien ils diffèrent sous le rapport physiologique ! Les cellules du ferment qui ont détruit le sucre se sont multipliées sans air, les nouvelles cellules au contraire, étalées en une pellicule continue à la surface du liquide, ne peuvent vivre sans l'afflux du gaz oxygène de l'atmosphère, et, chose singulière, elles fixent ce gaz sur l'alcool en dissolution dans le vin, en développant une quantité de chaleur appréciable au thermomètre. Peu à peu ces phénomènes diminuent d'intensité, s'éteignent même complétement, et la pellicule mycodermique tombe au fond du vase où elle va rejoindre le ferment qui l'avait précédé. En résumé, à la suite de la transformation produite par le *mycoderma aceti*, le liquide contenu dans la cuve n'est plus du vin, mais bien du vinaigre (2).

Le repos qui succède au mouvement produit par le ferment du vinaigre n'est que momentané. Ce ferment tombe bientôt au fond du réservoir, épuisé par le travail de transformation auquel il a présidé ; mais au bout de quelque temps il réapparaît sous forme de pellicule, et continue son œuvre de destruction en brûlant l'acide acétique qu'il a concouru à former, action qui se manifeste par des torrents d'acide carbonique qui se dégagent du sein du liquide dont la température se trouve considérablement élevée.

Dans cette troisième phase du phénomène, le retour à l'atmosphère de la substance sucrée marche avec une grande rapidité, et au bout de peu de temps tout l'hydrogène et tout l'oxygène de cette substance se trouvent répandus à l'état de gaz dans l'atmosphère.

A peine la dernière pellicule de la membrane comburante est-elle tombée au fond du réservoir, qu'une quatrième phase de la fermentation prend naissance, phase que l'on peut désigner sous le nom de *putréfaction*. Pendant cette nouvelle période, le liquide, qui est devenu insipide, se trouble dans toute son épaisseur, *car les germes qui flottent dans l'air* y ont apporté une vie nouvelle, laquelle se manifeste par la formation, à la surface du liquide, d'une couche d'aspect gras et gélatineux qui, s'étendant jusque dans les couches profondes, communique à la masse entière un trouble laiteux, en même temps qu'il s'en dégage une

(1) Pour démontrer l'inexactitude du point de départ de la théorie de M. Pasteur, il suffit de faire l'expérience suivante : Si on place dans un vase de l'eau sucrée et qu'on y introduise en même temps une grappe de raisin dont les grains sont intacts, la fermentation n'a pas lieu, encore bien que les circonstances extérieures soient convenables à la production du phénomène; mais aussitôt que l'on vient à écraser les grains, le mouvement fermentescif se détermine, preuve que le ferment était contenu à l'intérieur du grain et non pas à l'extérieur, comme le suppose M. Pasteur.

(2) Le moyen expérimental de prouver qu'il n'y a qu'une espèce de ferment sous deux formes différentes, et d'établir que le ferment du vinaigre (*mycoderma aceti*) n'est que de la levûre de bière sous une autre forme, consiste à prendre un fragment de la membrane qui constitue *la mère du vinaigre* et de la délayer dans de l'eau sucrée. On voit aussitôt cette membrane se désagréger et les globules de ferment qui la constituent, mis en liberté, provoquent la fermentation alcoolique ; puis, le sucre épuisé, ils reprennent leur forme primitive pour détruire l'alcool qu'ils ont concouru à former.

odeur infecte qui annonce la putréfaction. Voilà donc une partie du soufre, du phosphore et de l'azote, des sulfates, des phosphates et des azotates qui fait retour à l'atmosphère sous forme de produits gazeux et cette décomposition est due aux bactéries dont les nombreuses légions forment la couche graisseuse préalablement signalée, tandis que les vibrions occupent par milliers l'intérieur du liquide et produisent le trouble qu'on y remarque. Ces derniers décomposent la substance que les premiers sont chargés de brûler en s'emparant de l'oxygène de l'air avec lequel ils se trouvent en rapport.

Lorsque l'œuvre de destruction des vibrions et des bactéries est achevée, ceux-ci servent d'aliment à des moisissures qui leur succèdent, qui les brûlent en empruntant l'oxygène à l'air, car en même temps on observe un grand dégagement d'acide carbonique. Lorsqu'une moisissure a épuisé, pour la faire servir à l'appropriation de sa vie, une portion de la matière sur laquelle elle a vécu, une autre moisissure la remplace, à laquelle elle sert d'aliment, et cela en quelque sorte indéfiniment (1).

Telle est en résumé la théorie au moyen de laquelle M. Pasteur cherche à rendre compte de la manière dont la matière organique disparaît en faisant retour à l'atmosphère. A cette théorie un peu compliquée, on peut faire l'objection suivante : Cette série en quelque sorte indéfinie de ferments que vous admettez, et qui ont tous pour effet de se détruire les uns les autres, doit nécessairement avoir un terme, et vous n'indiquez pas la cause qui fait disparaître la dernière moisissure. Aussi comprenons nous fort bien que M. Bouillaud ne se soit pas contenté de cette réponse évasive, et qu'il ait prétendu qu'elle ne répondait à rien.

Le défaut de l'explication que donne l'illustre académicien, de la destruction complète de la matière organique, laquelle nécessite, suivant lui, l'intervention d'une multitude de ferments, provient de ce que ce savant chimiste se refuse à admettre une propriété fort importante que possèdent les substances réduites en lames minces, et qui est de condenser les gaz à leur surface, et en particulier le gaz oxygène, lequel se trouve ainsi amené dans un état qui facilite sa combinaison avec les diverses substances. Ce fait, bien connu de tous les fabricants de vinaigre, et qu'ils mettent à profit pour acétifier des quantités énormes de liqueurs alcooliques, en employant à cet usage des copeaux de bois, ne peut être révoqué en doute, surtout quand on a eu l'occasion d'observer avec quelle rapidité et qu'elle intensité s'effectue cette condensation, qui élève la température du liquide de plusieurs degrés, et facilite ainsi la combustion de l'alcool (2).

Si M. Pasteur avait voulu reconnaître cette propriété si remarquable que possèdent les substances gazeuses de se condenser au contact des corps réduits en lames minces, il se serait épargné bien des difficultés dans l'explication de la combustion que doit subir la matière organisée avant de faire retour à l'atmosphère. Il n'aurait pas été forcé d'admettre l'existence d'un ferment particulier, le *mycoderma aceti*, qu'il a doué de la singulière propriété

---

(1) Nous sommes heureux de voir que M. Pasteur adopte l'opinion que nous avons émise dans le mémoire que nous avons publié, en 1872, relativement à la fermentation (*Moniteur scientifique*, livraison 366, p. 491), et dans lequel nous ne considérons ce phénomène que comme un moyen employé par la nature pour détruire les matières organiques et leur permettre ainsi de faire retour à l'atmosphère. Cette nouvelle manière de concevoir la fermentation avait besoin de l'assentiment d'un savant qui fait autorité en ces sortes de matières, pour pouvoir être généralement acceptée, mais notre succès ne sera complet que lorsque ce savant aura reconnu que le ferment chargé d'accomplir cette œuvre de destruction est contenu dans la substance vivante, qu'il y existe à l'état inerte, et qu'il ne sort de son engourdissement que lorsque le moment d'agir est arrivé ; que ce ferment est unique, mais que, véritable Protée, il revêt les formes les plus diverses pour atteindre le but proposé, ce qui porte à croire que l'œuvre de destruction a besoin pour s'accomplir de l'aide de plusieurs ferments.

(2) Le moyen de constater expérimentalement la propriété que possèdent les corps réduits en lames minces de condenser à leur surface les substances gazeuses et en particulier l'oxygène, consiste à introduire ces gaz dans une éprouvette placée sur le mercure et à faire pénétrer dans son intérieur une substance membraneuse, telle qu'un morceau de parchemin, une feuille de papier, une membrane provenant d'une moisissure desséchée. On voit aussitôt le gaz diminuer de volume, ce qui prouve qu'une partie du fluide s'est condensée à la surface de la membrane. C'est, du reste, un effet de même nature qui détermine la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène au contact d'une lame de platine. On a donné à cette force de condensation le nom de *force catalytique*.

de prendre d'une main l'oxygène à l'atmosphère, pour le restituer de l'autre aux substances dont il veut opérer la combustion; et il aurait été conduit à reconnaître l'identité de nature de ce ferment et du ferment alcoolique; le *mycoderma aceti* n'étant formé que par la réunion des globules de la levûre qui s'unissent pour constituer une membrane destinée à faciliter la combustion de l'alcool au moyen de l'oxygène condensé. Il aurait ainsi reconnu qu'il n'y a point deux ou plusieurs espèces de ferments, nécessaires à l'accomplissement de l'acte de la fermentation, et qu'un seul suffit à l'explication de ce phénomène.

Mais l'erreur capitale de cette doctrine, celle qui a conduit l'illustre chimiste dont nous contestons l'opinion, à admettre l'existence de ferments doués de propriétés si singulières, c'est qu'elle suppose que tous ces ferments sont contenus dans l'air et qu'ils viennent se déposer sur les grains de raisin et sur les rafles qui les supportent, pour de là passer dans le jus sucré résultant de la compression de la grappe. Or cette théorie suppose non-seulement l'existence dans l'air du ferment alcoolique, mais encore d'une multitude d'autres; et dans le cas où un seul viendrait à manquer, la fermentation s'arrêterait et le retour de la matière organique à l'atmosphère serait suspendu. Ce serait livrer aux chances du hasard, l'exécution d'une loi générale qui ne saurait admettre ni intermittence ni suspension. Nous croyons donc avoir prouvé que cette doctrine est aussi contraire aux faits, qu'elle est en opposition avec les lois générales qui régissent l'univers et en assurent la conservation.

Voyons actuellement si la théorie de M. Pasteur se prête mieux à l'interprétation des faits qui s'accomplissent dans l'intérieur de l'œuf de l'oiseau lorsqu'il est conservé quelque temps au contact de l'air, et qui, comme l'on sait, finit dans ces circonstances par se putréfier. M. Pasteur prétend que pour que cet effet se produise, il est nécessaire que des ferments provenant de l'extérieur aient pénétré dans l'œuf, au travers de la coquille et de la membrane qui le recouvre, et qui semblent faites pour le protéger contre un pareil envahissement. Ces agents de décomposition seraient, suivant M. Pasteur, des bactéries et des vibrions provenant du cloaque et de l'oviducte de l'oiseau, lesquels, déposés sur la coquille de l'œuf, finiraient à la longue par parvenir dans son intérieur.

M. Colin, qui s'est occupé du même sujet, nie qu'il puisse en être ainsi. Ce savant physiologiste a observé qu'en plaçant des œufs dans les conditions les plus favorables pour que des infusoires puissent pénétrer dans leur intérieur, ces œufs, soumis à l'observation microscopique la plus attentive, ne présentent ni bactéries ni vibrions. D'ailleurs, ce savant docteur fait la remarque fort judicieuse que plusieurs espèces d'animaux placent leurs œufs dans du fumier, dans la vase des marais, afin que la chaleur provenant des matières en décomposition puisse favoriser leur éclosion, laquelle serait, au contraire, entravée si les vibrions et les bactéries qui fourmillent dans ces milieux pouvaient pénétrer dans l'intérieur des œufs. D'ailleurs, ce ne sont pas seulement des bactéries et des vibrions qui doivent se trouver dans le cloaque et l'oviducte de la poule, ce sont également le ferment alcoolique, la levûre de bière, le ferment lactique, le ferment butyrique qui devraient s'y rencontrer, car les œufs sont susceptibles d'éprouver tous ces genres de fermentation, en sorte qu'il faudrait admettre que le cloaque de la poule est un véritable nid à ferments.

Un des élèves de M. Pasteur, M. Gayon, soutient, dans une thèse remplie de faits intéressants et d'observations exécutées avec le plus grand soin, que, pour que l'introduction des vibrions et des bactéries ait lieu, il est nécessaire qu'une certaine pression puisse s'exercer sur la surface de l'œuf, et que cette pression est produite par les membranes de l'oviducte pendant le passage de l'œuf à travers cet organe.

Nous avons fait une expérience, il y a quelque temps, qui nous a convaincu que la pression ne pouvait pas produire cet effet. Nous avons placé au fond d'un vase de grès des œufs frais, et nous avons versé dessus du beurre fondu dont la température ne dépassait pas 30 degrés, température inférieure à celle que supportent les infusoires dans le corps de la poule, et qui ne saurait par conséquent leur être nuisible. Le beurre, en se coagulant autour des œufs, a dû exercer une certaine pression sur leur coquille et, d'après M. Gayon, cette pression aurait dû favoriser l'introduction des bactéries et des vibrions dans l'intérieur de l'œuf. Or, il n'en a point été ainsi, car ces œufs examinés après un an de séjour dans le beurre ont été trouvés aussi frais, aussi intacts que le premier jour.

Cette expérience ne prouve-t-elle pas jusqu'à l'évidence que des infusoires ne peuvent pas pénétrer dans l'intérieur de l'œuf, même sous l'influence d'une certaine pression, mais ce qu'elle offre encore de remarquable, c'est qu'elle démontre que la présence de l'air est nécessaire pour provoquer l'altération du contenu de l'œuf, et que l'action excitatrice de ce fluide se fait aussi bien sentir sur le ferment de la putréfaction que sur celui de la fermentation alcoolique.

M. Gay-Lussac, dans sa célèbre expérience sur les grains de raisin placés au sommet d'une éprouvette pleine de mercure, avait vu la fermentation ne commencer que lorsqu'il avait donné accès à une bulle d'air, puis se continuer sans qu'il fût nécessaire de faire intervenir la présence d'une nouvelle quantité de fluide. Dans notre expérience, nous n'avons vu l'altération de l'œuf commencer que lorsqu'après avoir été retiré du beurre il était resté pendant quelque temps au contact de l'air.

Sous ce rapport, nous sommes complétement de l'avis de M. Pasteur lorsqu'il dit : « Les cellules de la levûre sont, par le contact et par l'absorption du gaz oxygène, mises dans un état de vie et de santé qui leur permet de prolonger leur existence pendant longtemps sans avoir besoin de gaz oxygène, et pendant ce temps elles constituent un ferment énergique. Je suis très porté à croire, ajoute M. Pasteur, que dans l'économie animale il se passe des phénomènes du même ordre, c'est-à-dire que l'oxygène n'agit pas seulement en tant que source d'oxygène, s'absorbant et produisant des combustions, mais qu'il donne aux cellules un état, une jeunesse, si l'on peut se servir de cette expression, d'où elles tirent la faculté d'agir ensuite, et aussitôt après, en dehors de l'influence de l'oxygène, à la manière des cellules de ferment. »

Nous voyons, d'après ces quelques lignes, que M. Pasteur n'attribue plus, comme il le faisait naguère, la fermentation que déterminait, dans l'expérience de M. Gay-Lussac, l'introduction d'une bulle d'air dans le jus de raisin, à ce que cette bulle de gaz lui apportait le ferment nécessaire pour que la fermentation pût se produire. Il a reconnu la force excitatrice que possède l'oxygène, qui en fait le fluide vital par excellence, et en cherchant à établir que cette force excitatrice est aussi nécessaire aux cellules qui entrent dans la composition des organes qu'aux ferments eux-mêmes, il tend à prouver que toutes les cellules du corps organisé peuvent être considérées comme des ferments.

Cette opinion de M. Pasteur, qui peut paraître un peu hasardée, lui est venue à la suite de quelques observations faites par MM. Lechartier et Bellamy, d'après lesquelles ces savants observateurs se sont crus en droit d'établir que la fermentation alcoolique peut se produire sans qu'il existe aucun ferment capable de la provoquer. Cette expérience, que l'on pourrait avec raison opposer à la théorie de M. Pasteur, qui veut que toute fermentation doive son origine à un ferment apporté de l'extérieur, paraît à ce savant plus propre à la confirmer qu'à la détruire. En effet, il dit à ce sujet : « Nous sommes exactement dans le cas de la décomposition du sucre en présence de la vie des cellules vivant sans air. Cette décomposition du sucre se manifeste dans la production de l'alcool et de l'acide carbonique. *Ici le ferment est la cellule du parenchyme du fruit.* Il y a donc dans cette cellule vie poursuivie ou travail chimique accompli sans air, il doit y avoir fermentation d'après la théorie même, et l'expérience prouve qu'il en est ainsi. La théorie reçoit donc de ce fait une étendue et une généralisation qui l'agrandit et la fortifie. Voilà pourquoi, dans les dernières communications que j'ai faites à l'Académie des sciences, je m'exprimai ainsi : « Généralement tout être, tout « organe, toute cellule qui a la faculté d'accomplir un travail chimique sans mettre en « œuvre du gaz oxygène libre, provoque aussitôt des phénomènes de fermentation. Je n'ai « pas encore fait les expériences, mais tout me porte à croire que les cellules animales ne « se comportent pas autrement que les cellules végétales. *La mort ne peut pas supprimer « instantanément la réaction des solides et des liquides dans l'organisme.* Je suis persuadé, ce n'est « qu'une idée préconçue, je suis persuadé qu'en asphyxiant subitement un animal, il doit « apparaître ici ou là, et peut-être dans toutes les parties de son corps des actes de fermen-

« tation dont la faible durée et le peu d'intensité ont empêché la constatation jusqu'à ce « jour (1). »

Nous sommes heureux que M. Pasteur convienne qu'il n'a pas fait les expériences dont il se borne à prévoir les résultats, tout en se fondant sur une opinion que nous avons émise, il y a déjà quelque temps, et qui est relative à la persistance de la vie cellulaire, même après que la vie individuelle a cessé de fonctionner (2). Nous avons donc la priorité sous ce rapport, car nous avons constaté depuis longtemps qu'après la mort d'un organe, ou même le simple affaiblissement de la force vitale qui réside en lui, les cellules qui le composent conservent encore leur vitalité, et qu'elles émettent dans ces circonstances des ferments que l'on peut appeler *pathologiques*, car ils sont appelés à détruire l'organe qui a perdu en partie sa propre vitalité. Aussi pourrions-nous indiquer par avance à M. Pasteur les résultats qu'il obtiendra de ses expériences projetées.

Pendant la vie, les sécrétions produites par les organes musculaires sont acides ; c'est ce que l'on vérifie de la manière suivante : Si on examine à l'aide d'un papier réactif les muscles d'un animal qu'on vient d'abattre, on constate facilement que ces muscles présentent une réaction acide assez prononcée pour faire rougir la teinture de tournesol. Si on attend quelque temps pour renouveler cette épreuve, on trouve que la réaction a changé de nature et qu'elle est devenue alcaline. D'où peut provenir un tel changement ? Il ne peut provenir, suivant nous, que de l'espèce de sécrétions émises par les cellules qui entrent dans la composition des muscles dont l'altération n'a pas encore commencé et dont la vie cellulaire se maintient encore, bien que la vie individuelle soit complétement éteinte chez l'animal soumis à l'observation. Lorsque les cellules fonctionnent dans les conditions normales de leur existence, leurs sécrétions sont acides ; elles sont, au contraire, alcalines quand la vie cellulaire est la seule à persister. Une fois la nature du milieu changée, ces mêmes cellules ne vont pas tarder à émettre les ferments de la putréfaction, qui ne peuvent se développer que dans un milieu à réaction alcaline, et qui commencent leur œuvre de destruction en s'attaquant aux matières albumineuses, qu'ils décomposent afin de pouvoir constituer avec leurs éléments de l'hydrogène sulfuré, de l'hydrogène phosphoré, de l'hydrogène azoté, gaz au moyen desquels les ferments putrides se mettent à l'abri de l'air qui n'est pas nécessaire à leur développement. Lorsque les ferments ont absorbé pour les besoins de leur nutrition toute la matière organique contenue dans le tissu sur lequel ils se sont multipliés avec une si grande rapidité, ils doivent eux-mêmes disparaître en même temps que les substances qu'ils ont transformées, et pour cela ils doivent changer de forme. Les globules, les bâtonnets, les vibrions, les bactéries, en un mot, les ferments de décomposition se réunissent pour constituer une sorte de membrane cellulaire, une moisissure dont le but est d'achever, par la combustion, le travail commencé par la désorganisation.

Il résulte des faits que nous venons d'exposer que les phénomènes de putréfaction sont dus aux mêmes causes, aux mêmes agents que ceux qui produisent les fermentations si diverses qui s'accomplissent dans l'économie, c'est-à-dire qu'ils dépendent de l'action physiologique des cellules, et c'est ainsi que la mort se rattache à la vie par un lien qui n'est autre

---

(1) *Bulletin de l'Académie de médecine.* Compte-rendu de la séance du 9 mars 1875.

(2) Nous disions dans le *Moniteur scientifique* du mois de novembre 1874 : « Pour parvenir à se rendre compte des causes qui peuvent compromettre notre existence, il faut d'abord reconnaître qu'il existe en nous deux vies qui, encore bien qu'elles fonctionnent simultanément et réagissent l'une sur l'autre, sont cependant indépendantes et peuvent l'une et l'autre être atteintes par des influences spéciales. Nous les désignerons, en les considérant isolément, sous le nom de *vie cellulaire*, sous la dépendance de laquelle est placé tout ce qui se rapporte à l'existence des cellules, et de *vie individuelle ou organique*, laquelle fonctionne sous l'influence du système nerveux, principe moteur de tous les organes. La vie cellulaire est la première à se manifester dans l'être vivant, alors même que son organisation n'est pas achevée, car c'est elle seule qui l'anime pendant la période embryonnaire, c'est elle qui persiste encore lorsque la vie organique a disparu, ainsi que cela est rendu manifeste par la sécrétion de certains produits qui prennent naissance dans l'économie, alors que toute sensibilité est éteinte et que tout mouvement a disparu. La vie cellulaire agit donc pendant tout le cours de l'existence. »

que la production d'agent de destruction par des cellules qui ne sont pas encore privées de toute puissance vitale.

Nous ne mettons pas en doute que les expériences projetées par M. Pasteur ne le conduisent à adopter les conclusions que nous avons tirées de nos propres expériences, car il est évidemment sur la voie qui doit aboutir à ce résultat. Ce qui nous porte à le penser, c'est qu'il a dit : « *Il y a dans toute cellule vie poursuivie et travail chimique accompli, il doit donc y avoir fermentation* »; et comme toute cellule faisant partie de l'économie animale ou végétale est une cellule vivante, il aurait été en droit de conclure que la vie est une fermentation universelle. Mais lorsqu'il sera parvenu à reconnaître que toute action chimique s'accomplissant dans l'économie a pour origine et pour point de départ la cellule, il sera bien forcé d'abandonner son ancienne théorie, celle qui consiste à admettre que tous les ferments viennent de l'extérieur et parviennent accidentellement jusqu'aux organes qu'ils sont chargés de modifier; car, comme le dit avec tant de raison M. Colin, il faut être logique jusqu'au bout; et puisqu'il est établi que les cellules dans le tissu des plantes jouent le rôle de ferment dans une des plus remarquables fermentations, pourquoi ces mêmes cellules dans les tissus et les liquides animaux ne rempliraient-elles pas cet office? Elles ne manquent pas plus dans le sang, les sérosités, que dans les parties solides.

Qu'est-il besoin, par conséquent, de s'évertuer à faire entrer des organismes inférieurs, des bactéries, des vibrions quelconques dans les organes profonds, le cerveau, l'intérieur du pied à enveloppe cornée, de le faire passer à travers la coque, les membranes de l'œuf, avant ou après la ponte? Est-ce qu'il n'y a pas assez de granules, de globules, de cellules de toutes sortes? et ces éléments ne pourraient-ils, dans un organisme animal, jouer le rôle qu'ils jouent dans les fruits?

En effet, le cadavre, immédiatement après la mort, n'est-il pas, à certains égards du moins, comparable au fruit séparé de l'arbre? Quoique la vie y ait cessé en bloc, elle y persiste dans certains éléments, dans le muscle, qui reste un certain temps contractile; dans le nerf, qui ne perd pas immédiatement son irritabilité; dans le vaisseau lymphatique, qui continue à absorber. La fibre, la cellule, le tissu, y conservent une activité dont les manifestations changent de caractère, parce qu'elles surgissent dans des conditions nouvelles. La cellule n'y vit plus peut-être en tant que cellule, mais à titre de matière cellulaire. L'activité qui était liée à sa forme, à son organisation, a disparu en laissant celle qui est attachée à la substance; aussi le cadavre demeure t-il vivant, au point de vue chimique, non pour l'être auquel il a servi, mais pour d'autres. Il vit pour se détruire, ou mieux pour se transformer, car c'est par la transformation que la vie peut se continuer.

Dans l'état actuel de la science, on doit donc considérer la vie, qui n'est que le résultat de l'exercice de tous les organes en fonction, comme une fermentation générale, puisque toutes les fonctions que remplissent ces organes ne peuvent s'accomplir que sous l'influence de ferments. La nutrition a besoin pour se produire de l'action de la pepsine, de la ptyaline, de la pancréatine; la chaleur animale ne peut s'entretenir que par la combustion de l'alcool provenant du dédoublement du sucre contenu dans le sang, sous l'influence d'un ferment analogue à la levûre de bière; la mort elle-même ne survient que lorsqu'un des ferments nécessaires à la vie est entravé dans son action. De telle sorte que la théorie de la combustion universelle, admise en physiologie à la suite des travaux de Lavoisier, doit céder la place à la théorie de la fermentation universelle, à laquelle les découvertes les plus récentes donnent un caractère de probabilité bien voisin de la certitude. Mais pour que cette théorie ne laisse plus rien à désirer, il faut qu'après avoir reconnu la nature des ferments, on s'attache à rechercher les moyens par lesquels ils procèdent pour modifier les substances et l'espèce de produits auxquels ils donnent naissance. En un mot, il reste une science toute nouvelle à créer, et cette science devra porter le nom de *chimie physiologique*. Le savant qui accomplira cette tâche rendra les plus grands services à la physiologie, et son nom méritera de passer à la postérité à la suite de celui de Lavoisier, dont il sera le véritable continuateur.

Quant aux théories de l'homéogénie et de l'hétérogénie, elles doivent disparaître de la science dont elles ont pendant trop longtemps entravé la marche en détournant l'attention des savants. M. Pasteur a démontré d'une manière incontestable que des générations sponta-

nées ne se produisent pas, même dans les conditions les plus favorables pour qu'elles pussent apparaître, et M. Bouillaud a caractérisé d'un mot aussi vrai qu'énergique la théorie des hétérogénistes en disant qu'elle était absurde. Doit-on étendre cette qualification à la théorie des panspermistes? Nous sommes porté à le penser, d'après les faits que nous avons rapportés et que le simple bon sens suffisait à faire prévoir. Si, d'un côté, il est impossible d'admettre que la matière inerte soit susceptible de s'organiser et de se donner le mouvement qu'elle ne possède pas, d'un autre côté, il est impossible de croire qu'une fonction aussi importante que celle qui consiste à faire disparaître la matière organisée pour la restituer au monde inorganique, dépende du hasard ou du caprice des vents, chargés de distribuer à ces substances les germes qui doivent amener leur destruction. Les lois de la nature ne livrent rien au hasard; tout en elles est calcul et prévision, et l'organisme qui doit disparaître après avoir fonctionné un certain espace de temps, porte en lui-même aussi bien les germes qui doivent le constituer que ceux qui sont appelés à le détruire.

APPLICATIONS DU CHROME A L'IMPRESSION DES TISSUS.

Par M. A. Schultz.

La découverte qui, en chimie, a le plus contribué aux progrès de l'impression et de la teinture est celle du chrome par Vauquelin (1797); c'est aussi l'agent le plus précieux de la peinture, il colore, décolore, fixe, oxyde, réserve, ronge à l'état d'acide en formant sur les tissus des dessins d'une netteté sans pareille, produit les couleurs les plus brillantes à l'état d'oxyde, se transforme de mille manières utiles, donne de l'orange, du jaune, du vert, du noir, du rouge, du grenat : toutes les nuances, tous les tons, et toutes ces belles colorations ne craignent pas la lumière; elles résistent à l'air, au soleil et au savon.

Le chrome est aussi universel et aussi indispensable pour la coloration des fibres végétales et la peinture que le sel pour l'alimentation; il rend solides les matières colorantes fugaces, telles que le lima, le campêche, et, par son association avec elles, change leur nature, leur donne la beauté et la valeur qu'elles n'avaient pas.

Les belles percalines, bouton d'or, paille, oranges, grises, cachou, olives, noires, grenat, vertes, doivent leurs brillantes teintes au produit de l'illustre Vauquelin.

Les fabricants seraient obligés de supprimer la plus grande partie de leurs articles s'ils étaient privés des ressources que leur offre le métal de la teinture. Et la peinture, où iraitelle chercher de pareilles couleurs? inaltérables au feu des températures les plus élevées après avoir été peintes sur la porcelaine, inaltérables aussi pour la peinture à l'huile, inaltérables partout.

Ce sont les brillants cristaux de chromate de potasse qui ont fait découvrir les couleurs d'aniline, c'est à eux que sont dues les grandes découvertes de la chimie organique; cet honneur devait revenir au puissant colorant, visible dans les dissolutions au $^{40}/_{1000}$.

Voici les principales applications du chrome en teinture et en impression; comme elles sont très-nombreuses, je les indiquerai aussi brièvement que possible.

Je commencerai par la teinture des percalines, article d'une immense consommation dont j'ai organisé la fabrication, l'année dernière, dans une fabrique des environs de Paris.

Teinture en orange de chrome.

Deux pièces de 100 mètres.

Foularder deux fois en sous-acétate de plomb à 8° Baumé.

Puis, immédiatement après, foularder en :

Eau	20 litres.
Ammoniaque liquide	1 — $^1/_2$.

Laver une fois au djigger.

Foularder quatre fois à 60° centigrades, dans un bain aussi court que possible, en bichromate de potasse, en prenant, par pièce de 100 mètres :

Chromate potassique.........	800 grammes.

Puis, sans laver les deux pièces, les passer au moyen d'une cuve à roulettes en eau de chaux claire et bouillante.

Laver et sécher.

En répétant avec les pièces teintes en orange les opérations indiquées ci-dessus, on obtient un orange très-foncé et rouge, recherché en Russie.

Orange au plombate de chaux.

Cuve.

Chaux vive..................................	80 kilogrammes.
Eau..	400 litres.
Résidu de sulfate de plomb bien lavé........	100 kilogrammes.

On donne au champagne deux trempes de dix minutes en retournant le champagne pour la deuxième trempe.

Rincer à la rivière.

Chromage.

Bichromate de potasse...........	500 grammes.
Acide nitrique...................	80 —

Une demi-heure à froid.

Lavage au clapot-traquet et passage en eau de chaux bouillante.

Bouton d'or.

Foularder deux fois les pièces en sous-acétate de plomb à 7° Baumé.

Sans laver, foularder deux fois en prenant, par pièce de 100 mètres :

Bichromate de potasse...........	500 grammes.
Acide chlorhydrique.............	1 litre 1/2.

Passer sept fois au djigger pour laver.

Si après deux passages en chrome au foulard les pièces n'étaient pas bien unies, il faudrait augmenter la proportion d'acide chlorhydrique et chromer les pièces jusqu'à ce qu'elles soient bien unies.

Paille.

Les nuances paille doivent se faire sur deux foulards, l'un au plomb et l'autre au chrome.

Il est dangereux de passer au plomb dans le foulard qui aura servi au chrome.

Pour les croisés et les percalines, il suffit d'avoir trois bonnes nuances ; les voici :

Pour 3 pièces mouillées de 100 mètres, on foularde deux fois en :

Eau................................	30 litres.
Acétate de plomb à 4° Baumé.........	1 —

Puis on foularde deux fois en :

Dissolution de bichromate de potasse à 6° Baumé....	1/2 litre.
Eau..	30 —

Lavage au djigger.

Les autres nuances se font en prenant :

	Acétate de plomb..................	1 litre 1/2.
pour :	Bichromate de potasse à 6° Baumé..................	5/4 litres.
	Acétate de plomb à 4° Baumé......	2 à 3 litres.
pour :	Bichromate de potasse à 6° Baumé....................	1 litre.

La nuance citron s'obtient en prenant :

Eau....................................	30 litres.
Acétate de plomb à 4° Baumé.............	6 —

Puis foularder en :

Bichromate de potasse à 6° Baumé.........	2 litres.

Cachou.

3 pièces mouillées de 100 mètres.

Foularder quatre fois en :

Dissolution de cachou rouge à 5° Baumé	50 litres.
Sulfate de cuivre	1k.500.

Puis foularder à une température de 60° centigrades, en chrome, à raison de 500 grammes de bichromate de potasse par pièce.

Lavage au djigger.

Pour les nuances plus pâles, on diminue la proportion de cachou et de bichromate de potasse, et pour les teintes jaunâtres on se sert de cachou jaune.

On varie les nuances soit en ajoutant différentes matières colorantes au cachou, telles que le cuba, le fustel, le quercitron, la gaude, etc., soit en mêlant du sulfate de cuivre ou de l'acétate d'alumine à la dissolution de bichromate de potasse.

Connaissant le principe de cette fabrication, il est facile d'obtenir une grande quantité de nuances différentes en variant les proportions.

Voici un exemple d'une série de nuances qu'on peut varier à l'infini.

Pour 2 pièces, foularder en deux fois en :

Eau	12 litres.
Quercitron à 10° Baumé	6 —
Cachou jaune à 2° ½ Baumé	6 —
Cachou rouge à 3° ½ Baumé	2 —

Puis foularder en :

Eau	40 litres.
Bichromate de potasse à 6° Baumé	4 —
Acétate d'alumine à 10° Baumé	1 —

Lavage au djigger.

Je compléterai, à l'occasion, la fabrication des doublures, fabrication très-simple dans laquelle les machines jouent le principal rôle, et je reviens à l'emploi du chrome en impression.

L'idée de la fixation de l'oxyde de chrome sur les tissus est due à M. Camille Koechlin (1832); c'est également à lui que nous devons les procédés d'application donnant une grande variété de nuances brillantes dont on a tiré un parti avantageux, notamment en Angleterre.

En effet, noue voyons dans cette contrée plusieurs fabriques d'impression qui obtiennent, par le placage et le foulardage, des toiles de lin dans une dissolution de sels de chrome, employés seuls ou mélangés avec des matières colorantes, des teintes qu'ils ne pourraient obtenir par aucun autre procédé aussi solides et aussi appropriées à leur genre de fabrication.

L'application de l'oxyde de chrome à l'impression a fait la fortune de plusieurs de ces industriels.

A ce propos, une réflexion toute naturelle se présente à notre esprit : l'inventeur, qui est la cause principale de pareilles fortunes, peut-il réclamer une part des bénéfices qu'il nous semble lui être légitimement dus? Non, si c'est une production industrielle; oui, si c'est l'œuvre d'un littérateur.

N'est-il pas déplorable, devant la grandeur des résultats, que notre législation laisse les productions du génie scientifique dans un état d'infériorité vis-à-vis des productions de l'art?

Les procédés d'application de l'oxyde de chrome sont très-connus.

On plaque au rouleau, ou on foularde dans du sulfate ou du chlorure de chrome qu'on épaissit à l'amidon grillé, à la dextrine ou à la gomme adragante.

Par le mélange des sels de chrome avec l'acétate de fer, l'acétate de manganèse, la noix de galle, le cachou, l'alizarine artificielle et un grand nombre d'autres matières colorantes, on obtient une variété de nuances, toutes très-solides et devenant plus foncées par une addition d'arsénite de soude.

Une addition de glycérine, aux couleurs, favorise beaucoup leur fixation et empêche la précipitation des matières colorantes mélangées avec les sels de chrome.

Après le placage, le foulardage ou l'impression, on met les pièces, pendant vingt-quatre heures, dans les étendages, ayant 32 degrés d'humidité et 36 degrés de chaleur au psychromètre, puis on passe au large dans une cuve à roulettes, à une température de 80° centigrades, par une dissolution de sel de soude à 4° Baumé.

On lave au clapot-traquet et on sèche.

Voici un procédé de vert à l'arsénite de chrome, transformé en arséniate par sa dissolution dans l'acide chlorhydrique que j'indique, parce que la formule décrite dans le Traité de Persoz me paraît insuffisante.

Vert de chrome.

Eau	32 litres.
Acide arsénieux	1300 grammes.

Bouillir et ajouter :

Bichromate de potasse	1200 grammes.

Bouillir, filtrer, égoutter et exprimer.

Dissoudre au bain-marie le précipité dans de l'acide chlorhydrique à 22° Baumé jusqu'à complète saturation, ce qui dure plusieurs jours. La dissolution de chlorure de chrome, lorsqu'elle ne dissoudra plus de précipité d'arsénite de chrome, marquera 60 à 65° Baumé.

On y ajoutera alors de l'ammoniaque liquide ou de l'acétate de soude jusqu'à ce que le précipité qui se forme ne se redissolve plus.

Plus le chlorure de chrome, ainsi préparé, sera bien concentré et bien neutralisé, plus le vert qu'on obtiendra sera beau et vif; on l'épaissit avec de la gomme adragante.

Je l'ai beaucoup employé en Allemagne comme sous-basement. Après l'impression, j'étendais vingt-quatre heures à une température de 20° centigrades et je les lavais sans leur donner aucun passage alcalin.

Vert de chrome alcalin.

Soude caustique à 36° Baumé	½ litre.
Eau	1 —

Y dissoudre à chaud :

Acide arsénieux	400 grammes.

Verser dans cette dissolution bouillante d'arsénite de soude :

Bichromate de potasse	200 grammes.

dissous dans :

Eau	1 litre.

On épaissit cette couleur avec :

Eau de gomme Sénégal	½ litre.

On imprime, on étend vingt-quatre heures et on passe les pièces en dissolution de sulfate de cuivre à 30 grammes par litre d'eau.

Ce vert peut se vaporiser et est plus vif que le précédent.

Orange de chrome pour l'impression.

Le sous-chromate de plomb ou orange de chrome se fixe de différentes manières sur les tissus, soit en formant, après la fixation de l'oxyde de plomb, le chromate bibasique avec un mélange de chromate de potasse neutre (chromate de potasse jaune) et de la potasse ou de la chaux, soit en formant d'abord le chromate de plomb jaune par un passage en bichromate de potasse.

On transforme le jaune en chromate biplombique au moyen de l'eau de chaux bouillante.

Les deux procédés sont bons; ne les ayant trouvés qu'insuffisamment décrits dans les traités d'impression, j'en donnerai la description.

L'application à la teinture et à l'impression du jaune de chrome est due à M. Lassaigne, et date de 1819.

Orange de chrome obtenu en se servant du chromate de potasse neutre.
Orange foncé.

Eau	24 litres.
Amidon blanc.............	3 kilogrammes.

Cuire et ajouter :

Acétate de plomb..........	12 kilogrammes.

Pour marquer la couleur, on ajoute 3 kilogrammes orange de chrome en pâte, préparé économiquement de la manière suivante :

Orange de chrome en pâte.

Sulfate de plomb (Résidu des mordants de rouge)......... 1 kilogramme $^{1}/_{2}$.

Y ajouter :

Bichromate de potasse........	150 grammes.

dissous dans :

Eau..................................	1 litre.

Faire bouillir et ajouter :

Eau de chaux.................	400 grammes.

préparée avec :

Chaux vive..................	500 grammes.
Eau.......................	3 litres.

On fait bouillir de nouveau et on obtient un bel orange.

Orange pâle.

Eau.......................	6 litres.
Acétate de plomb...........	1 kilogramme.
Amidon grillé...............	3 —

Un jour après l'impression de l'orange foncé et de l'orange pâle, on passe les pièces à froid, pendant cinq minutes, dans le bain suivant :

Eau.....................	450 litres.
Sulfate de soude..........	60 kilogrammes.
Acide sulfurique..........	1k.700.

Après avoir passé dans ce bain 5 pièces de 100 mètres, on le remet au degré voulu par une addition de sulfate de soude et d'acide sulfurique.

Passer au clapot-traquet.

Puis, passer au large dans une cuve à roulettes, à une température de 70° centigrades, dans le bain suivant :

Eau............................	3000 litres.
Chromate de potasse neutre......	12 kilogrammes.
Potasse.......................	6 —

Laver et sécher.

Orange de chrome obtenu en se servant de bichromate de potasse.

Sous-acétate de plomb.

Eau	30 litres.
Litharge	4 kilogrammes.
Acétate de plomb..........	31 —

Faire bouillir une demi-heure.

Pour l'orange foncé, on épaissit le sous-acétate de plomb ci-dessus à l'amidon blanc.

Pour l'orange clair, on ajoute de l'eau d'amidon grillé au sous-acétate de plomb, suivant la nuance que l'on veut obtenir.

Après l'impression, on passe au large dans une dissolution de sel de soude à 4° Baumé, puis teindre, à une température de 60 degrés, en bichromate de potasse ; la quantité de ce sel dépend des dessins plus ou moins chargés que l'on a à teindre. Le jaune que l'on obtient doit être bien saturé de bichromate de potasse et avoir une teinte foncée et nourrie, afin de pouvoir supporter le passage en eau de chaux claire et bouillante que l'on réussit le mieux en se servant d'une chaudière chauffée à feu nu.

Lavage au clapot-traquet, essorage et séchage.

Article orange de chrome avec noir d'aniline.

Oxydation du noir d'aniline pendant vingt-quatre heures, avec 28 degrés d'humidité et 38 degrés de chaleur au psychromètre.

Dégommage.

Eau	300 litres.
Ammoniaque liquide	300 —
Bichromate de potasse	6 kilogrammes.

Quand les dessins des pièces sont chargés, elles restent trois minutes à passer par le bain ; pour des dessins légers, on passe trois quarts de minute.

Lavage au clapot-traquet et teinture en bichromate de potasse, quarante-cinq minutes à 60° centigrades en prenant, pour 6 pièces de 100 mètres :

Chrome	2 à 3 kilogrammes.

Lavage au traquet et passage en eau de chaux bouillante, au large.

Eau	3000 litres.
Lait de chaux	24 —
Bichromate de potasse	2 kilogrammes.

Lavage et passage en savon bouillant.

Orange de chrome à l'albumine.

Chromate de plomb rouge	10 kilogrammes.
Eau de gomme Sénégal	4 litres.
Eau d'albumine d'œufs, à 500 grammes par litre	10 —
Dissolution de cire	$^{1}/_{2}$ —

Jaune de chrome à l'albumine.

Même couleur que ci-dessus en remplaçant le chromate de plomb rouge par le chromate de plomb jaune.

Orange de chrome à l'albumine.

Chromate de plomb rouge	5 kilogrammes.
Chromate de plomb jaune	5 —
Eau de gomme Sénégal	4 litres.
Eau d'albumine d'œufs, à 500 grammes par litre	10 —
Dissolution de cire	$^{1}/_{2}$ —

La dissolution de cire se prépare en faisant fondre 1 kilogramme de cire dans 6 litres d'huile tournante.

Préparation du chromate de plomb jaune.

Acétate de plomb	10 kilogrammes.
Bichromate de potasse	3 —
Eau	60 litres.

Laver quatre fois et filtrer.

Produit 15 kilogrammes de jaune de chrome en pâte.

Préparation du chromate de plomb rouge.

Ajouter au chromate de plomb jaune ci-dessus, à chaud :

Chaux	200 grammes.

Vert de chrome foncé.

Vert Guignet FF 33	30 kilogrammes.
Eau chaude	3 litres.
Eau d'albumine de sang, à 500 grammes par litre	16 —
Dissolution de cire	$^{3}/_{4}$ —

Les nuances plus claires se font en coupant le vert ci-dessus avec un mélange de :

Eau de gomme adragante, à 25 grammes par litre	3	parties.
Eau d'albumine de sang, à 500 grammes par litre	1	—

Vert de chrome vapeur dit VERT HAVRANECK.

Eau	1	litre.
Amidon blanc	180	grammes.
Prussiate de potasse jaune	250	—
Prussiate de potasse rouge	60	—
Prussiate d'étain	500	—
Alun de chrome	125	—

Vert de chrome pistache vapeur.

Eau	3	litres.
Amidon blanc	450	grammes.
Prussiate de potasse jaune	400	—
Prussiate de potasse rouge	150	—
Prussiate d'étain	125	—
Alun de chrome	240	—
Acide acétique	125	—
Huile	$^{1}/_{8}$	litre.

Noir de chrome.

Extrait de campêche à 9° Baumé	12	litres $^{1}/_{2}$.
Extrait de quercitron à 10 degrés	2	— $^{1}/_{2}$.
Acide pyroligneux	4	—
Amidon blanc	4	kilogrammes.
Amidon grillé foncé	4	—
Glycérine	2	—
Chlorate de potasse	310	grammes.
Acide acétique	3	kilogrammes.
Acétate de plomb	500	grammes.

Cuire et à froid :

Acétonitrate de chrome à 13° Baumé	7	kilogrammes.

Préparation de l'acétonitrate de chrome à 13° Baumé.

Alun de chrome	12	kilogrammes.
Nitrate de plomb	1	—
Acétate de plomb	9	—
Eau	30	litres.

La Société industrielle de Rouen a publié, dans ses *Bulletins*, deux notes intéressantes sur la préparation de l'acétonitrate de chrome (1), dont j'extrais la méthode par double décomposition.

La préparation directe est employée depuis plusieurs années en Alsace (Dollfus, Mieg et Comp.).

Préparation de l'acétonitrate de chrome.

Nitrate chromique à 41° Baumé	22	litres $^{1}/_{2}$.
Acétate potassique à 37° Baumé	12	—

Chauffer une demi-heure au bouillon, laisser refroidir ; on obtient :

Salpêtre	5	kilogrammes.
Acétonitrate chromique à 35° Baumé	41	—

(1) Voir *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, août 1873, p. 11 et suivantes : NOUVELLE PRÉPARATION DE MORDANT DE CHROME, par M. Georges Witz, et un autre mémoire par M. Ch. Gros-Renaud : SUR UN NOUVEAU MODE DE FORMATION DE L'ACÉTONITRATE DE CHROME ET SUR LES ACÉTONITRATES EN GÉNÉRAL (*Idem*, avril à juin 1874, p. 102 et suivantes).

Préparation du nitrate chromique.

Eau	4 litres.
Bichromate de potasse	3200 grammes.
Acide nitrique à 36° Baumé	5 kilogrammes.
Cassonade	1 —

On obtient :

Nitrate de chrome	8 kilogrammes.

Préparation de l'acétate de potasse.

Carbonate de potasse	10 kilogrammes 1/2.
Acide acétique à 7° Baumé	21 — 1/2.

Mettre au volume de 15 litres qui marquent 37° Baumé.

Comme le chrome joue un rôle saillant dans l'article rouge Andrinople imprimé, je finirai la description des applications du métal de la coloration par cette splendide fabrication dont la vivacité, l'éclat et la solidité surpassent tous les autres genres.

Enlevages sur rouge Andrinople.

L'importante découverte des enlevages par la cuve décolorante est due au génie persévérant de M. Daniel Kœchlin (1811) (1).

Les procédés employés pour cette belle fabrication sont encore ceux du grand industriel ; les voici :

Enlevage blanc au rouleau.

Amidon blanc	500 grammes,

délayé dans :

Eau	1/2 litre.

Verser dessus la dissolution toute bouillante de :

Acide tartrique	2 kilogrammes,

dans :

Eau	1 litre 1/2.

Enlevage jaune au rouleau.

Acide tartrique	16 kilogrammes.
Eau	12 litres.

Verser bouillant sur :

Amidon blanc	6 kilogrammes,

délayé avec :

Eau	4 litres.

puis :

Nitrate de plomb pulvérisé	8 kilogrammes.

Enlevage vert au rouleau.

Dissolution de bleu	150 grammes.

Ajouter peu à peu :

Enlevage jaune ci-dessus	1 litre.

Il est nécessaire de bien broyer cette couleur.

(1) Qu'il me soit permis d'exprimer ici la profonde reconnaissance et le respect que je dois à la sûreté de jugement de l'éminent industriel, qui se faisait un devoir d aider et d'encourager les jeunes gens de son prodigieux savoir et de sa grande expérience ; chaque fois que, jeune encore et inexpérimenté, j'avais recours à ses conseils, il mettait, avec une grande et simple affabilité, sa science à ma disposition, et m'aidait ainsi à vaincre les difficultés du métier.

Enlevage bleu au rouleau.

Eau	10 litres.
Amidon blanc	2 kilogrammes 1/2.
Acide tartrique	6k.300.
Acide oxalique	750 grammes.
Dissolution de bleu	3 kilogrammes.

Enlevage blanc à la planche

Amidon blanc	500 gramme.
Eau	4 litres.

Cuire et ajouter :

Acide tartrique	2 kilogrammes 1/2.
Acide oxalique	250 grammes.
Terre de pipe	2 kilogrammes.

Dissolution de bleu pour les enlevages verts, bleus et noirs.

Bleu de Prusse en pâte	1 kilogramme.
Eau	1 litre.

Enlevage noir au rouleau.

Eau	8 litres.
Eau de gomme Sénégal	2 —
Prussiate de potasse jaune	2 kilogrammes 1/2.
Amidon blanc	3 — 1/2.
Dissolution de bleu	3 —
Chlorhydrate de manganèse à 22° Baumé	4 litres.

Voici le traitement que je donnais aux pièces après l'impression des enlevages ci-dessus :

On passe au large dans la cuve décolorante à roulettes, à une température de 20° centigrades, dans une dissolution de chlorure de chaux de 6 à 10° Baumé ; les pièces y restent environ deux minutes et demie. Au sortir de la cuve décolorante, les pièces passent par une petite cuve contenant de l'eau froide, on lave à la clapoteuse et on passe en acide chlorhydrique à 1/4° Baumé, on lave et on expose sur pré jusqu'à ce que les couleurs soient assez pures, ou bien, quand une exposition pareille n'est pas possible, on passe en chlorure de chaux à 1/4° Baumé, à une température de 25 à 30° centigrades. Laver.

Lorsque les pièces sont imprimées avec l'enlevage jaune de chrome ou vert de chrome, après les avoir passées par la cuve décolorante et lavées, on passe, à une température de 30° centigrades, en une dissolution de bichromate de potasse à raison de 100 à 200 grammes de chromate par pièce de 100 mètres.

On exécute différents articles en variant les enlevages et imprimant les couleurs d'applications suivantes, après le passage en cuve décolorante.

Jaune d'application.

Graines de Perse à 4° Baumé	24 litres.
Alun en poudre	700 grammes.
Dissolution d'étain	1 litre.
Gomme adragante	1 kilogramme.

Macérer préalablement avec :

Graines de Perse à 4° Baumé	8 litres.

La dissolution d'étain se compose de :

Acide chlorhydrique	9 kilogrammes.
Sel d'étain	6 —

Violet d'application.

Campêche à 1° 1/2 Baumé	1 litre.
Eau de gomme à 1 kilogramme par litre	1/4 —
Alun en poudre	30 grammes.
Bichlorure d'étain	45 —
Dissolution de sublimé corrosif	15 —

La dissolution de sublimé corrosif est faite avec :

Acide chlorhydrique............	100 grammes.
Sublimé corrosif...............	50 —

Vingt-quatre heures après l'impression, bien laver et sécher.

Noir alcalin sur rouge d'Andrinople.

J'ai tiré parti de la propriété qu'a l'hématinate de soude de former avec l'aluminate de soude un précipité insoluble pour obtenir un noir sur rouge d'Andrinople et sur tous les fonds contenant de l'alumine.

L'hématinate d'alumine insoluble qui se forme est d'une fixité remarquable : le noir vaporisé ne dégorge aucunement par les lavages, même lorsqu'on se sert de gravures profondes pour l'imprimer.

L'hématinate de soude est d'un violet rougeâtre et se forme en ajoutant de la soude caustique à l'extrait de campêche ou à une dissolution d'hématine ; quand on l'imprime sur toile mordancée à l'étain, on obtient un beau puce.

L'aluminate de soude ne précipitant pas les autres extraits peut servir de réactif pour constater la présence du campêche.

Voici les couleurs que j'ai employées pour obtenir du noir sur rouge d'Andrinople et sur les tissus contenant de l'alumine.

Noir vapeur.

Amidon blanc..................................	3 kilogrammes.
Eau...	6 litres.
Extrait de campêche à 9° Baumé................	45 —

Cuire et ajouter à chaud :

Soude caustique à 18° Baumé..................	1 litre $^{5}/_{8}$.

Ajouter à froid :

Soude caustique à 18° Baumé..................	3 litres $^{3}/_{4}$.
Prussiate de potasse rouge....................	200 grammes.
Eau de gomme adragante à 60 grammes par litre.	10 litres.

Autre noir vapeur.

Extrait de campêche à 10° Baumé...............	50 litres.
Soude caustique à 36° Baumé...................	5 —
Eau...	45 —
Amidon blanc..................................	5 kilogrammes.

Après l'impression, on vaporise une demi-heure. Il n'est pas nécessaire de laver les pièces.

Avec un mélange de chlorate de baryte ou de chlorate de chaux et d'acide oxalique, broyé très-fin avec de l'empois d'amidon blanc, je suis arrivé à obtenir un enlevage blanc sur rouge d'Andrinople sans être obligé de passer les pièces en cuve décolorante ; les résultats que j'obtenais manquaient de régularité, mais étaient suffisants pour me faire voir qu'on peut arriver à supprimer la cuve décolorante, ce qui permettrait de simplifier la fabrication du rouge d'Andrinople imprimé et de créer de nouveaux articles, en associant à l'enlevage blanc des couleurs qui n'ont pu être employées jusqu'à présent, comme le noir d'aniline, le noir alcalin, le grenat alizarine, les bleus d'aniline, etc., qui se fixeraient facilement sur un tissu si puissamment mordancé avec de l'huile, de l'alumine, du tannin et de l'étain.

Le rongeant au chlorate de baryte ou de chaux sur rouge d'Andrinople, sans le concours de la cuve décolorante, n'est pas devenu pratique par mes essais ; je ne l'indique que comme un jalon pour servir à la solution de la question : solution qui ne se réalise, le plus souvent, pour de pareilles choses, que par le concours des travaux de plusieurs chercheurs.

LEÇONS SUR LA FABRICATION DE LA BIÈRE

CONSIDÉRÉE

AU POINT DE VUE CHIMIQUE (1).

Faites à la Société des arts, de Londres, par le docteur J. Graham.

VI.

Dans notre dernière réunion je vous ai parlé du refroidissement, et vous ai dit que la précipitation qui avait lieu durant ce procédé était due à deux causes, premièrement à l'action même du froid, et secondement à l'oxydation. J'attache une certaine importance à ce sujet, parce que nous verrons qu'il a de l'influence sur le procédé de la fermentation lente. Je vous ai dit ensuite que dans l'ancien système de refroidissement les températures entre 24 et 49 degrés étaient surtout dangereuses, parce que les conditions étaient alors favorables à la production de l'acide lactique, et je vous ai montré comment cet acide lactique pouvait être formé du sucre sans l'intervention d'aucun organisme vivant.

Fort heureusement pour nous, la plupart de ces dangers sont entièrement conjurés par ces admirables appareils, appelés réfrigérants. Puis, je vous ai exposé ce qui est relatif à la fermentation, et je vous demande la permission de récapituler brièvement mes observations à ce sujet.

Je vous ai dit que la théorie qui était autrefois généralement acceptée, et qui compte encore de nombreux partisans, c'est-à-dire celle de l'action physico-chimique, avait été avancée par Liebig et soutenue par d'autres éminents chimistes. D'après cette théorie, toute molécule qui se trouve placée dans un milieu à l'état d'équilibre instable, communique ce dérangement d'équilibre à une molécule adjacente, et ce fait expliquait, suivant Liebig, la décomposition du sucre par l'oxydation de la matière albuminoïde. Pour cette école, les organismes animés n'étaient donc pas nécessaires pour produire ce résultat. L'autre théorie, mise au jour par Schwam en 1836, enseignait affirmativement et sans hésiter que la fermentation constitue un phénomène vital. Bien que le sucre puisse être formé de l'amidon par le moyen de la matière albuminoïde ou de l'acide sulfurique étendu, bien que l'acide acétique puisse être formé de l'alcool par le moyen de l'oxygène et du noir de platine, et qu'enfin l'acide lactique puisse être le résultat d'une simple inversion du sucre, il n'en est pas moins vrai qu'en ce qui concerne la formation de l'alcool par le sucre, on n'a pas encore trouvé de procédé chimique ou physique qui produise cette décomposition; je pense aussi que Pasteur a complétement raison, lorsqu'il soutient que ces différents résultats doivent être attribués à l'action des organismes. Après vous avoir décrit ces divers organismes, et vous avoir indiqué leur importance, je vous ai parlé de la levûre, des divers systèmes pour la produire, des moyens de la conserver et enfin de reconnaître son énergie. C'est, en effet, de la pureté de cette levûre que dépend naturellement la qualité de la bière. Dans le procédé anglais de fermentation elle joue le rôle d'un filtre, et vous savez que dans les moûts refroidis aujourd'hui par le moyen des réfrigérants artificiels, on n'a plus ce dépôt partiel de tannate d'albumine et de matières albuminoïdes que l'on trouvait jadis lorsqu'on faisait usage de refroidisseurs ouverts. Toutes ces matières étrangères sont placées dans la cuve de fermentation, et l'on peut se fier complétement pour se débarrasser de ces impuretés à l'activité de la levûre. En opérant ainsi, vous rendez, il est vrai, votre levûre de plus en plus impure, aussi est-il nécessaire d'en rejeter la portion qui se produit tout d'abord. Pour la partie à conserver, il faut la produire avec une fermentation à température basse, la préserver de toute acidité, et une fois bien lavée et pressée, la garder au frais. J'ai ensuite considéré la nature des changements chimiques qui résultent de l'action de ces petits organismes, et je vous ai montré qu'il y avait production, non-seulement d'acide carbonique

(1) Voir le *Moniteur scientifique*, livr. 390, p. 531-538; livr. 391, p. 618-626; livr. 392, p. 757-767; livr. 394, p. 899-909, et livr. 396, p. 1104-1113.

et d'alcool, mais encore d'acide succinique et de glycérine, constatés par Schmidt et Pasteur, ainsi que de cette aldéhyde et de cet acide acétique, dont la présence, depuis longtemps soupçonnée par plusieurs chimistes et brasseurs allemands, a été définitivement vérifiée par les expériences importantes de M. Brown. En outre de ces deux derniers corps, il a été prouvé qu'il y a toujours formation, en petite quantité, des deux gaz hydrogène et azoté. Finalement, lorsque tous ces changements ont été produits, les cellules meurent, et leurs dépouilles formées de matière albuminoïde et de cellulose tendent naturellement à rendre le brassin impur.

Jetons maintenant un regard dans la cuve de fermentation et observons les phénomènes qui vont s'y passer successivement. Quelques heures après l'addition de la levûre, on voit de l'écume monter, et ce premier fait indique la production ample et vigoureuse d'une levûre, jaune et brunâtre. Elle est due principalement à la décomposition d'un produit spécial qui se compose de la glucose du moût et de la résine du houblon. De même que la glucose forme en se dissociant de l'alcool et de l'acide carbonique, de même la matière résineuse qui se trouvait associée au sucre est mise alors en liberté. Après un certain temps, la fermentation, qui se continue avec énergie, est naturellement suivie d'une diminution dans la quantité du moût. On n'a pas encore fait avec assez de soin peut-être les expériences délicates qui seraient nécessaires pour prouver clairement la relation existant entre la quantité de travail chimique effectué et l'accroissement des cellules, mais ce point, je l'espère, ne tardera pas à être complétement éclairci En Angleterre, la diminution du moût est poursuivie jusqu'aux deux tiers, et même quelquefois jusqu'aux trois quarts, du poids originel; les Allemands ne vont pas aussi loin. La quantité de travail effectué dépend naturellement jusqu'à un certain point de la quantité de levûre produite, et celle-ci varie avec les conditions ou facteurs de la fermentation elle-même.

Et d'abord avec la température, car plus celle-ci est élevée dans une certaine limite, et plus est active la production de ces cellules; puis, avec la proportion employée de houblon, car moins il y a de houblon et plus il y a d'énergie dans le développement des cellules et dans la décomposition chimique. La production de la levûre dépend aussi de la matière glutineuse qui se trouve à l'état soluble dans le moût, du degré plus ou moins fort d'étuvage auquel a été soumis primitivement le malt et enfin de l'énergie reproductive que possède en ce moment la cellule même du ferment.

Or il arrive quelquefois que la fermentation tombe, au lieu de développer une ample et vigoureuse provision de levûre, et l'on a adopté diverses méthodes pour obvier à l'inconvénient qui résulterait de cette paresse de l'action fermentescible. L'une des plus simples consiste à ajouter un peu plus de levûre, mas il est fort probable que le moût en contenait déja une quantité suffisante. D'autres fois, et c'est le système le plus ordinairement pratiqué, on fait une addition de malt écrasé; ce malt supplémentaire fournit une forte proportion de matière albuminoïde soluble, et son effet, selon toute probabilité, n'est pas de produire du sucre, car il y en avait déjà assez, mais de procurer à la levûre de la matière albuminoïde facilement assimilable. Parfois, ceux qui se servent de malt écrasé le mélangent avec du sel commun; je sais que cela se pratique très-souvent, et, comme le sel est contraire à la fermentation, j'avoue ne pas saisir la raison du procédé.

Finalement, cette phase de la fermentation terminée, la levûre tend à se précipiter, et finirait, si l'on ne prenait des précautions, par tomber au fond du moût, où elle produirait ce que l'on appelle de l'*amer de levûre*. Cette production, quand elle a lieu, résulte de l'action de l'alcool formé, non-seulement sur les cellules vivantes et mortes, mais encore sur la matière résineuse qui s'est séparée de ce glucosate dont j'ai déjà parlé.

Avant de parler du procédé de clarification qui vient ensuite, je dois mentionner le fait assez important d'une fermentation qui s'opère quelquefois avec une telle énergie, que la température produite par la décomposition du sucre s'élève à un degré trop considérable. Cette augmentation de chaleur serait trop forte et préjudiciable si l'on n'avait soin de la tempérer, et l'on y arrive facilement au moyen de dispositions très-simples, telles que circulations d'eau froide, etc.; enlèvement d'une certaine partie de la levûre active, en d'autres termes, par les procédés mêmes qui servent à clarifier la bière. Je relaterai brièvement les

variations que l'on remarque dans le procédé anglais et traiterai ensuite du système bavarois.

Et d'abord, en ce qui concerne la méthode ou plutôt les méthodes de fermentation usitées à Londres, car il y en a plusieurs, je vous dirai, qu'en règle générale, la fermentation est mise en train à une température qui a pour limite 15.55, 16.66 et même 20° centigrades, et qu'elle s'opère généralement dans des cuves de fermentation. Quelques-unes sont ouvertes, d'autres fermées, et cette question de vase clos ou ouvert se relie a l'ancienne question de savoir s'il vaut mieux ou non garder la cuve fermée afin d'empêcher la radiation, et de plus à celle qui, de nos jours, a été soulevée par la théorie des germes. En somme, je pense que lorsqu'on opère dans un lieu mis à l'abri des changements de température extérieure, la cuve ouverte vaut autant que la cuve fermée, parce que l'acide carbonique lui fait en réalité une véritable fermeture et que, dans tous les cas, il faut avoir soin d'avoir un couvercle fait d'une masse de ce gaz pour empêcher l'action de l'air sur les produits formés. Les cuves sont ordinairement en bois, et vous savez combien cette matière est peu convenable à cause des difficultés énormes qu'on a pour la garder exempte des impuretés qui pénètrent graduellement les fibres ligneuses. Dans une précédente leçon, je vous ai conseillé de saturer les pores du bois avec de la paraffine, mais je n'ai pas entendu dire qu'on ait encore essayé de ce moyen pour les cuves de fermentation, bien que plusieurs brasseurs l'aient employé pour leurs barils. On a récemment appliqué dans ce but une nouvelle matière qui me paraît excellente, je veux parler de l'ardoise; mais elle a l'inconvénient d'augmenter d'une manière énorme le poids des grands vaisseaux et d'exiger pour les soutenir des ouvrages en fer considérables. On a fait également usage de la pierre, mais je ne sache pas que son application ait été jamais faite à Londres. La substance qui me paraîtrait l'emporter, à tous les points de vue, sur toutes les autres serait le verre, à la condition de l'appliquer en lames minces sur les parois d'une cuve en bois; et je ne doute pas qu'avant longtemps l'esprit d'invention n'ait fourni à quelque habile chercheur le moyen de construire des cuves de fermentation à surfaces recouvertes de verre, qui nous donneraient les meilleurs appareils connus à l'abri des impuretés.

Concernant les cuves employées actuellement, qu'elles soient en bois, fermées d'une façon quelconque, ou ouvertes, je ne saurais vous recommander, pour les nettoyer, de matière plus convenable qu'un mélange de chlorure de chaux et de chaux calciné. Vous pouvez vous servir de ce moyen en toute sûreté, car personne n'en a pris encore le monopole par un brevet; et si vous avez soin, après que le mélange a brûlé et détruit les impuretés, de laver votre récipient, vous obtiendrez un résultat qui ne laissera rien à désirer.

Dans le cours de la fermentation, on emploie diverses modifications assez nombreuses. Dans certains cas, on laisse la fermentation se continuer dans la cuve même ou *guilloire*, pendant une durée de six ou sept jours, en écumant quelquefois périodiquement le brassin, et lorsque la fermentation s'est entièrement accomplie dans ce même récipient, on verse le moût de la guilloire dans des barils, où s'effectuent les opérations qui doivent suivre. Une autre méthode consiste à ne pas laisser la fermentation se poursuivre aussi longtemps dans la même cuve, mais à écumer pendant un peu de temps, et à transvaser le liquide dans un *carré* ou bac de clarification. Ce système peut entraîner de graves inconvénients. Si l'on pousse trop loin l'écumage, on court le risque de faire passer dans le bac de clarification un brassin qui se trouve, pour ainsi dire, dans des conditions de *mort*, et qui demandera assez de temps pour se couvrir d'une couche d'acide carbonique; or, il est nécessaire qu'il soit ainsi recouvert pour empêcher la détérioration de l'alcool qui s'est déjà formé. En outre, le procédé est dangereux, surtout dans les contrées méridionales, à cause de la température ordinairement plus élevée, et l'on ne doit pas l'adopter si l'on n'a pas les moyens de produire sûrement une basse température. Une autre méthode, beaucoup plus généralement employée, consiste dans l'emploi de *pontons* ou *ronds* (cylindres) de clarification, comme on les appelle, faits d'ardoise, et que l'on réunit dans une pièce très-longue. En divisant le moût en un certain nombre de petite portions, on abaisse naturellement la température du liquide, et de plus, on a l'avantage de pouvoir retirer de chacune des parties que l'on verse dans les divers *ronds* de clarification, dont la contenance respective n'est que de quelques barils, une plus grande quantité de levûre qui se trouve encore dans le brassin. L'opération se termine

en versant définitivement la bière dans les barils. Après un jour ou deux le produit est bon à consommer.

A propos de deux ou trois points qui sont relatifs au système de Londres, je suis d'avis, en règle générale, que la température de la mise en train de la fermentation et celle que l'on maintient pour l'effectuer sont exagérées. Une température élevée ne peut que favoriser ces petits organismes dont nous avons parlé, les *bactéries*, d'où il suit que la levûre devient de plus en plus impure, et que les ales et porters fermentés dans ces conditions sont nécessairement moins propres à être conservés. D'un autre côté, vous n'attaquez pas seulement la levûre, mais vous établissez encore les conditions nécessaires pour la formation de l'acide lactique et de l'acide acétique. Je vous ai déjà dit, dans la précédente leçon, que M. Brown avait démontré qu'une réduction de la pression était suivie d'une augmentation dans les quantités d'hydrogène, d'aldéhyde et d'acide acétique; or, l'accroissement de la température est tout à fait semblable, dans ses effets chimiques, à cette diminution de pression.

Je vais passer maintenant à l'examen d'une autre méthode de fermentation, c'est-à-dire au procédé Burton. Dans ce système, on établit la fermentation à une température de 13.50 à 14.50° C, et l'on ne laisse cette température dépasser, dans aucun cas, 21.11 à 22.22° C. On la maintient constamment au-dessous de ce point, et quand le moût a fermenté pendant un temps suffisant, et que sa diminution est jugée convenable, on le verse dans un certain nombre de foudres qui sont construits d'après le principe des *ronds* dont je viens de vous parler, à cette exception près qu'ils sont suspendus suivant leurs axes et qu'ils sont tous unis les uns aux autres, de manière à former une disposition particulière qui a fait donner le mot d'*union* à cette méthode de clarification. Chacun de ces récipients a une contenance égale à celle d'environ trois ou quatre barils ordinaires; il sont tous remplis en même temps au moyen de tuyaux. L'opération se poursuit et s'effectue comme dans les autres procédés; la levûre est ramassée et poussée dans un long tube recourbé, par lequel elle est conduite dans un auget, appelé auget à levûre. Les tuyaux ont reçu, à cause de leur forme particulière, le nom de *col de cygne*, et ils ont quelquefois un mètre de long. Cet arrangement entraîne un léger supplément de pression, et la fermentation qui s'opère dans de telles conditions doit être probablement meilleure, car nous avons vu, d'après les expériences de M. Brown, que la pression atmosphérique a une grande influence sur la fermentation. La quantité de bière qui est amenée dans les récipients est maintenue constante par un petit réservoir qui est placé à une extrémité de l'atelier et qui permet d'avoir toujours le même niveau dans tous les foudres ou *unions*. L'épuration terminée, la bière est conduite dans des barils plus petits que l'on place dans un cellier, et dans lesquels la fermentation se produit lentement. Ce système de Burton a les avantages d'opérer sur de petites quantités, avec un léger supplément de pression atmosphérique et à une basse température; et, malgré les différences d'opinions individuelles qui peuvent exister relativement aux qualités des bières, qu'elles soient douces, amères, vieilles ou nouvelles, je ne crois pas me tromper en affirmant qu'il est généralement reconnu que les produits fabriqués spécialement à Burton sont les meilleurs au point de vue de leur résistance aux variations du climat, et qu'en fait de bière alcoolique, celle de cet établissement, qui l'est à un très-haut degré, est certainement supérieure à toutes les autres du même genre. On objecte, à la vérité, que cette méthode exige beaucoup d'appareils, un grand nombre de tuyaux, de vaste locaux, et que cette manière d'opérer la clarification dans une multitude de petits récipients entraîne un déchet bien plus considérable. De tous les systèmes, celui peut-être qui en donne le moins, consiste à fermenter et à clarifier par l'écumage seul, et à verser ensuite la bière directement dans de petits barils; en effet, plus on divise le liquide, surtout de la manière spécialement usitée à Burton, et plus on fait de perte; mais, en revanche, on obtient des produits tout à fait supérieurs.

Un autre système, que l'on peut désigner sous la dénomination de système écossais, est le suivant : La température à laquelle on avait coutume autrefois de mettre en train la fermentation, était de 12.77° C, et même souvent au-dessous; mais l'influence de la concurrence et les nécessités du commerce ont insensiblement porté les brasseurs à élever cette température de un ou deux degrés; elle est aujourd'hui d'environ 14.44° C. et l'on prend

toutes les précautions possibles pour qu'elle ne dépasse jamais, dans aucune des phases de la fermentation, la limite de 22.22° C. On se sert, pour opérer, de grandes cuves de fermentation ou *carrés* (squares) et on laisse ensuite déposer le moût dans des cuves ou carrés de clarification. Dans ces derniers récipients, qui sont placés en sous-sol, la température est basse, et, pour la maintenir ainsi, même pendant les chaleurs de l'été, on a fait usage, dans ces dernières années, de températeurs disposés dans ces cuves. D'un autre côté, le brasseur d'Édimbourg ou écossais a bien soin que la levûre, ou plutôt le moût, qu'il place dans ces carrés souterrains, conserve encore une partie de son activité, de façon que dans très-peu de temps le brassin soit recouvert d'une couche d'acide carbonique. La température qui convient le mieux à ce procédé est d'environ 12.77° C. Nous nous trouvons ici dans des conditions tout à fait semblables à celles qui s'offrent dans le système bavarois. L'opération se poursuit lentement; il y a oxydation graduelle de la matière albuminoïde, et elle est produite non par l'oxygène de l'air, mais par la décomposition de l'eau elle-même. Celle-ci se décompose, l'oxygène se sépare en grande partie pour oxyder la matière albuminoïde, tandis que l'hydrogène se dégage en nature, ou tend à former d'autres produits. Les méthodes écossaises de fermentation à température initiale très-basse et de clarification en vase ouvert réussissent admirablement à produire des bières qui se conservent parfaitement bien sous tous les climats. Le plan en est simple, elles n'exigent pas un grand nombre de tuyaux et de conduits, et n'entraînent, en même temps, que très-peu de déchet. L'acidité qui se produit est en proportion très-faible, car la température est trop basse pour qu'il y ait formation d'acide lactique, et celle de l'acide acétique est impossible dans ces conditions particulières.

Dans le nord de l'Angleterre, on emploie une méthode très-intéressante, connue sous le nom de méthode de la cuve ou carré en pierre, et dans laquelle les cuves de fermentation et de clarification se trouvent réunies dans le même appareil; c'est au reste une disposition analogue à celle qu'on réalise dans le carré ordinaire quand on se sert de l'écumoire parachute. Les carrés en pierre du Yorkshire sont faits, comme leur nom l'indique, en pierres très-épaisses, très-forte et très-lourdes. Dans leur intérieur est établi un autre carré moins grand, qui est muni à son sommet d'un petit trou d'homme, assez large pour permettre à un ouvrier de descendre dans cette chambre et d'en opérer le nettoyage; il est aussi pourvu d'une petite soupape. Lorsque le carré en pierre est rempli ou à peu près, la fermentation s'effectue de la manière ordinaire, et la levûre est poussée vers le haut à travers le trou d'homme; elle vient à la partie supérieure, où elle se répand en entraînant une certaine quantité de moût, et se dépose sur la surface du petit carré. Au commencement, on ouvre de temps en temps la soupape pour faire retomber cette levûre dans la principale chambre de fermentation, et plus tard on a coutume de placer une pompe au-dessous du trou d'homme afin de porter la fermentation en haut. Dans cette opération on soulève à la fois la levûre et le moût à la partie supérieure, et on les met ainsi en contact avec l'air, contact qui a pour effet, suivant les brasseurs, de stimuler le développement de la cellule même, et qui a certainement celui d'activer l'oxydation de la matière albuminoïde. La fermentation ayant été continuée suffisamment, on laisse le brassin reposer en place, on retire par le trou d'homme la levûre solide que l'on accumule sur le sommet du petit carré, d'où on l'enlève rapidement, et l'on soutire enfin la bière que l'on fait couler dans les barils. Dans cette forme d'appareil, une grande quantité de levûre vient buter contre la paroi interne de la partie supérieure de la chambre de fermentation et retombe au fond; — c'est ce qui arrive surtout vers la fin de l'opération, lorsque la bière est devenue plus dense et plus visqueuse, — et elle peut produire de l'amer de levûre. Il me semble qu'on pourrait perfectionner cet admirable système en donnant à la surface supérieure du petit carré une légère inclinaison. En outre, si l'on avait une grosse pierre, très-pesante, d'une dimension à peu près égale à celle du trou d'homme, mais moindre, on pourrait s'en servir, en l'enfonçant fortement, à refouler le liquide en dehors, à tenir pleine la cuve de fermentation, et à clarifier ainsi parfaitement la bière, absolument comme le font les brasseurs bavarois au moyen de leurs réservoirs. La méthode que je viens de vous décrire est excellente; elle est, je crois, très-dispendieuse; mais elle a aussi le grand avantage d'employer la pierre, matière moins sujette que le bois à s'imprégner d'impuretés et plus facile à nettoyer.

Hors d'Angleterre, la fermentation de la bière est effectuée en général d'après le principe connu sous le nom de *fermentation de fond.* Dans le système bavarois, les cuves sont toutes placées sous le sol, afin de maintenir la température égale, et elles sont, en outre, entourées de grandes quantités de glace. J'ai vu une vaste cave à fermentation autour de laquelle on avait accumulé au moins 8,000 à 10,000 tonnes de glace. L'objet qu'on se propose est d'avoir toujours une température basse, et qui ne dépasse jamais 4°.44 C. Ceux qui emploient ce système s'appliquent surtout à conserver la pureté de l'air, et ils le renouvellent de temps en temps afin d'expulser les spores microscopiques qui se dégagent de la levûre. Ils n'en mettent pas moins de soins à garder les murs de leur laboratoire parfaitement propres. La température à laquelle ils lancent leur fermentation varie très-peu, jamais de plus de 1° C. La plus basse est d'environ 5.55 degrés et la plus haute, peut-être, de 6 à 7°.66 C. Les bières qui sont destinées à une consommation prompte sont fermentées à une température initiale d'environ 8°.88 C. Maintenant, la levûre de *fond* qu'emploient les Bavarois ressemble tout à fait à la levûre anglaise de *sommet;* il n'y a aucune différence essentielle entre ces deux produits, si ce n'est que la cellule de l'un est, peut-être, plus petite et généralement ovoïde. La quantité de ferment qu'ils ajoutent à leur brassin dépend d'un grand nombre de circonstances, parce que l'activité de ce produit est très-variable. En effet, la levûre peut avoir été laissée à l'action de l'air, et, si elle a subi un commencement d'oxydation, on n'a rien de mieux à faire que de la mettre de côté. Lorsqu'elle a été endommagée par un lavage excessif, on peut y remédier facilement en la traitant par du moût concentré, parce que si les cellules génératrices sont faibles, leurs rejetons peuvent acquérir, par ce supplément de nourriture, de l'activité et de la vigueur. Quelquefois il arrive que la levûre est rendue tout à fait inactive par l'effet d'un trop fort houblonnage, il suffit alors de fermenter avec du moût non houblonné. Dans ce système, la proportion de levûre employée varie entre 7, 8 et 12 livres par 4,000 litres de moût traité. On applique la levûre, généralement parlant, de la même manière qu'en Angleterre, c'est-à-dire en la mélangeant avec un peu de moût et en ajoutant ensuite le tout au reste du brassin. Un autre procédé consiste à prendre une partie du moût, à y ajouter la levûre pour lancer la fermentation que l'on continue ainsi environ douze heures, et puis de verser le tout dans le reste du brassin. Cette manière d'agir a pour but de n'user que la plus petite quantité possible de levûre. Les phénomènes qu'on peut observer dans les cuves de fermentation bavaroises, — ces appareils sont tout à fait semblables à ceux de Burton et consistent en cuves profondes ou foudres, — sont les suivants : Après quelque douze heures on remarque la formation d'une petite proportion d'acide carbonique, car celui qui s'est formé d'abord est absorbé, et comme la température est très-basse, cette absorption est bien plus grande que dans le système anglais. Au bout de vingt-quatre à trente heures il se produit de l'écume, et doüze ou quinze heures plus tard on voit apparaître à la surface une levûre brunâtre ou jaune clair, qui contient la matière résineuse du houblon ainsi qu'un grand nombre de cellules mortes. On a bien soin d'enlever toute cette partie dangereuse afin de conserver la levûre pure. Puis la fermentation se poursuit avec plus de lenteur et de régularité, et l'acide carbonique se dégageant en très-petites bulles, il s'ensuit que les cellules ne montent pas à la surface, mais tombent au fond. L'opération se continue pendant dix, douze, quatorze ou seize jours, et, dans quelques cas rares, quand il s'agit de produire de bières très-fortes, je sais qu'on la prolonge, à une température très-basse, pendant trois semaines. Cependant, en règle générale, elle dure une douzaine de jours, et la réduction, à la fin de ce temps, s'élève environ à la moitié du poids originel du moût; d'où l'on voit que dans leur première opération les brasseurs de ce pays ne poussent pas la réduction aussi loin qu'en Angleterre. L'action une fois terminée dans la cuve à fermentation, le brassin est versé dans un grand tonneau spécial, où le sucre et la dextrine sont utilisés par les cellules du ferment et convertis en acide carbonique. J'ai dit, *et* la dextrine, parce que le sucre se décompose naturellement, et avec assez de facilité, en acide carbonique et alcool, tandis que la dextrine est un corps bien plus inerte, et si l'on essaie de la faire fermenter sans ajouter du sucre, on a toute probabilité de ne pas réussir, en supposant même qu'il y ait la provision convenable de nourriture albuminoïde. Toutefois, la dextrine, bien qu'inerte et montrant une grande résistance à la décomposition alcoolique, se décompose

cependant en présence du sucre de raisin, lentement il est vrai, mais enfin graduellement, et fournit de l'alcool et de l'acide carbonique. L'un des points qui frappe le plus lorsqu'on visite une cave de brasseur bavarois, c'est de voir sur chaque foudre ou cuve à fermentation, — et ces récipients ne sont pas très-grands, — un manomètre ou appareil pour mesurer la pression. Chaque brasserie est également munie d'un baromètre, ainsi que d'un thermomètre, et le brasseur observe, en faisant son inspection quotidienne, non-seulement la pression atmosphérique, mais encore la pression qui existe intérieurement dans ses cuves ou réservoirs. Il agit ainsi, parce que cette observation minutieuse lui permet de décider si la décomposition lente du sucre, et par suite l'introduction de l'alcool, s'effectuent d'une manière régulière. Il examine en passant chaque petit manomètre, et lit sur l'échelle la quantité de pression intérieure, qui doit toujours être égale à celle de quelques pouces d'eau; s'il s'aperçoit que la pression intérieure de l'acide carbonique n'est pas ce qu'elle doit être, qu'elle est trop faible, par exemple, il nourrit la levure avec du sucre dans le baril défectueux. On voit donc que dans le système bavarois, où l'on garde les bières pendant des semaines et des mois, on pratique d'une manière soutenue et graduelle une alimentation appropriée dans le brassin. Il arrive, nécessairement, un moment où le sucre originel se trouve épuisé, et si l'on n'avait la précaution de produire une plus grande quantité d'acide carbonique, on s'exposerait à laisser l'oxygène de l'air pénétrer par la bonde dans l'intérieur de la cuve, et de donner lieu, par suite, à l'oxydation de l'alcool. Le brasseur bavarois évite ce danger par son procédé d'alimentation lente et graduelle, et arrive ainsi à se procurer, dans l'intérieur des cuves, une pression supérieure à celle de l'atmosphère. Tandis qu'il note l'indication du manomètre, il a présente à l'esprit l'observation qu'il vient de faire de la pression atmosphérique extérieure, parce qu'il se pourrait très-bien que le baromètre eût baissé ou haussé de deux ou trois pouces dans un temps très-court; en d'autres termes, il conduit ses opérations, en prenant à la fois pour guide et l'aiguille manométrique et la hauteur de la colonne barométrique.

Les points les plus dignes, peut-être, d'être remarqués relativement au système bavarois, sont les suivants. Le grand Liebig expliquait cette fermentation particulière en supposant qu'il y avait là une oxydation résultant de l'action de l'air atmosphérique en contact avec le liquide, et il disait que la différence entre la fermentation de sommet et celle de fond consistait en ce que, dans la première, survenaient un changement par putréfaction et un dérangement d'équilibre qui produisaient la forme de fermentation anglaise avec ses produits ordinaires, tandis que, dans le système bavarois, s'effectuaient une oxydation lente et la précipitation de la matière albuminoïde qui entraînaient conséquemment la décomposition du sucre dans le moût. L'explication est excessivement intéressante et ingénieuse, mais elle a malheureusement le défaut d'être basée sur une hypothèse fausse. Il n'existe peut-être pas dans le monde entier de brasseurs qui mettent plus de soin que ceux de Bavière à ne pas exposer leurs brassins à l'action de l'air. Je vous ai dit qu'ils laissaient dans leurs cuves de concentration une espace libre d'environ la largeur de la main entre la surface du liquide et la bonde, et que chacun de ces récipients était muni d'un manomètre indiquant la différence entre la pression intérieure et la pression extérieure; je vous ai dit aussi qu'ils ne manquaient pas d'établir dès l'origine de la fermentation une couverture ou couche d'acide carbonique sur le moût traité. Certainement, on n'en saurait douter et le baron Liebig avait raison, il s'opère là une oxydation? Mais quelle est la source de l'oxygène, d'ou vient-il? Incontestablement c'est de l'eau. Les petits organismes décomposent cette eau, l'oxygène de cette eau va oxyder ces matières albuminoïdes, et à cette basse température employée dans la méthode en question, il n'oxyde pas d'alcool, comme il le fait dans le procédé ordinaire de fermentation anglais. Par suite, les Bavarois ont moins d'aldéhyde formée, moins d'acide acétique, et aussi, comme ils opèrent à une basse température, une très-petite proportion d'acide lactique; et ce n'est pas tout, car tant que les *torules* de la bière sont en activité, on n'a pas à craindre, à cette basse température, la croissance des ferments de l'acide acétique, des *mycoderma aceti*, ni de ceux de l'acide lactique, parce que les conditions sont défavorables à leur rapide développement. Si pour un instant vous considérez les idées de M. Darwin relativement à l'origine des espèces, et les appliquez à cette opération de la brasserie, vous

ne trouverez pas ici ces conditions favorables à l'accroissement des ferments lactique ou acétique, car vous êtes en présence d'une basse température.

Or, une basse température est très-favorable à la production de ces *torules*, et tant que ces organismes grandiront et se multiplieront avec activité, les autres, au cas même où ils apparaîtraient sur le terrain, ne tarderaient pas à en disparaître graduellement, parce que les conditions climatériques sont défavorables à leur développement rapide. Avec leur système, les Bavarois réussissent donc à décomposer complétement et avec économie leur sucre, et par l'emploi de cette basse température ils arrivent à faire que, la majeure partie de l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau se porte, pour l'oxyder, sur la matière glutineuse du moût. Ils prennent un soin particulier de maintenir la température à un degré inférieur, et agissent pour cela de la même manière que le brasseur anglais. Ils procèdent d'une façon très-simple; autrefois ils jetaient de gros morceaux de glace dans leurs cuves de fermentation, mais, depuis qu'on a reconnu que cette pratique était mauvaise parce que la glace se convertit en eau et rend la bière plus faible, ils se servent d'une petite boîte flottante, qu'ils remplissent de glace, et mettent au milieu de leur cuve de fermentation afin de maintenir la température au-dessous de 8°.88 centigrades. La bière de Bavière fabriquée de cette manière ne renferme très-souvent que 1 et $^1/_2$ a 2 pour 100 d'alcool. Elle jouit d'un goût savoureux et d'une rondeur qui remplissent la bouche; il n'entre dans sa fabrication qu'une très-petite quantité de houblon, mais son arôme est très-délicat. En Norwège, on fermente d'après les mêmes procédés qu'en Bavière; seulement la bière de ce pays est plus forte, et ressemble beaucoup au bock et a la bière Salvator de Munich. Toutefois la bière norwégienne n'a pas le goût particulier de la bière de Bavière, désagréable aux Anglais, qu'il ne faut nullement attribuer à une fermentation à basse température, et qui est entièrement produit par le goudron ou les matières résineuses dont on fait amplement usage pour protéger le bois de la cuve de fermentation. Il en résulte que l'alcool, dès qu'il est formé, dissout une partie des matières résineuses, et que celles-ci donnent a la bière allemande le goût particulier qui la caractérise. En résumé, ce qui me paraît le plus important à retenir de ce système, c'est en première ligne cet emploi d'une température très-basse que l'on obtient en opérant en sous-sol dans une grande chambre maintenue froide au moyen de la glace; méthode qui donne moins de perte dans l'alcool formé, et produit moins d'aldéhyde et moins d'acide acétique. Les autres points qui méritent notre attention sont les précautions scrupuleusement suivies pour conduire avec certitude une fermentation lente dans les cuves de concentration, l'emploi du manomètre et enfin l'alimentation graduelle et soutenue de la levûre.

En ce qui concerne la fermentation en général, indifféremment pratiquée par les systèmes bavarois ou anglais, on peut dire, je crois, lorsqu'on la considère au point de vue chimique, que son caractère saillant est en premier lieu que la décomposition dépend des deux facteurs, pression et température, dont les variations entraînent celles des produits. Une température élevée, — la pression barométrique restant la même, — donne lieu à la décomposition rapide du sucre dans le moût; il se dégage plus d'hydrogène, il se forme plus d'aldéhyde et d'acide acétique, il y a en même temps moins d'azote, et, en raison des conditions thermiques favorables, il y a aussi plus d'acide acétique. D'un autre côté, la température basse, — la pression barométrique étant toujours la même, — produit une action plus lente, mais on a moins d'hydrogène et plus d'azote, en même temps que l'oxydation de la matière albuminoïde s'effectue d'une manière plus complète. Or, ce point est d'une grande importance, parce que les qualités des bières relativement à leur conservation future tient surtout à la séparation parfaite de la matière glutineuse. On peut considérer une pression barométrique élevée comme produisant tout à fait les mêmes résultats qu'une température basse, et *vice versa;* car les écarts du baromètre n'étant jamais de plus de trois pouces, il s'ensuit que la question de pression n'est pas aussi importante que celle de la température. En concluant, je pense que vous admettrez avec moi que, théoriquement, pour les bières de conserve, la fermentation doit être effectuée à tout prix à une température intermédiaire entre celle du système bavarois et celle très-élevée dont on fait usage en Angleterre; et que, par dessus tout, il est indispensable d'opérer les secondes fermentations en sous-sol, et dans des

conditions de température basse et égale, qui ne devra jamais excéder 12°.77 centigrades.

Je vais maintenant parler des caves où la seconde fermentation se fait identiquement en Angleterre comme en Bavière, avec cette différence, toutefois, que s'il s'agit de bière anglaise dont le poids originel est aussi faible que celui de la bière de Bavière, il faut prendre des précautions bien plus grandes, parce qu'on est obligé de se débarrasser d'une proportion plus considérable de matière glutineuse, et que les brasseurs bavarois ont déjà obtenu, en grande partie, ce résultat dans la première fermentation. Il est encore temps de le faire dans les cuves de dépôt ou foudres, mais pour cela il faut avoir une température basse et s'il y a nécessité, — et seulement dans ce cas, — procéder à la nutrition lente du brassin. Il sera également avantageux d'adopter la précaution qu'ont les Bavarois d'observer la pression intérieure dans les cuves. On fait très-communément usage, pour tâcher de se garantir de l'acidité, de bisulfite de chaux ou d'autres matières analogues, mais sachez bien que ces corps produisent en s'oxydant de l'acide sulfurique et que bien qu'ils empêchent, jusqu'à un certain point et pendant quelque temps, l'oxydation de l'alcool, il vaut mieux entretenir par une alimentation soutenue ces ferments qui opèrent le même effet, et qui donneront lieu à une proportion d'acide carbonique considérable, toujours suffisante pour que la pression intérieure surpasse la pression extérieure. Inutile d'ajouter que l'observation comparative du baromètre et du manomètre vous permettra seule de décider si cette condition est remplie. Il est fort possible que parmi tous mes auditeurs il ne s'en trouve pas un seul qui se livre à l'enrichissement des moûts dans le but de produire ce qu'on appelle des bières dures, mais j'ai appris de plusieurs membres de la Société des Arts, et j'ai lu dans deux journaux importants de brasserie, que certains fabricants étaient obligés, par la nature de leur commerce, de fournir des bières de ce genre; c'est pourquoi je vais consacrer quelques minutes à l'étude de l'enrichissement proprement dit des bières dans les caves. L'emploi des houblons dans les grands bacs de concentration est très-usité, et, très-souvent, après avoir passé ces houblons à la vapeur, on les laisse presque fermenter dans une auge ouverte, avant de les ajouter dans les foudres. Cette méthode est évidemment mauvaise, et il est grandement préférable de faire digérer les houblons sous pression, et de les faire refroidir sans les exposer à l'action de l'air, avant que de les mettre dans les cuves. Un autre système très-curieux que j'ai vu pratiquer plusieurs fois, consiste à ne pas nettoyer l'intérieur des cuves de concentration, et à verser de la bière nouvelle sur les lies anciennes. On trouve au fond de ces foudres de grandes quantités de vieux houblons en décomposition et de vieille bière acide, qui ont pour effet de produire avec succès l'article *dur* que l'on cherche à obtenir. Mais, parfois il s'établit une autre fermentation, — la fermentation mucilagineuse, — elle est due à de très-petits filaments qui, par leur entrelacement particulier, rendent la bière filante. C'est là, naturellement, une circonstance très-grave, et le meilleur moyen d'y remédier est probablement de détruire ces filaments avec un peu d'huile de moutarde. Ces ferments sont la conséquence de ce mauvais système qui consiste à mélanger de la bière nouvelle avec de la bière vieille, et de se servir de foudres sales qui contiennent des lies en dépôt. Les changements chimiques qui s'opèrent dans les cuves de concentration sont très-semblables à ceux qui s'effectuent dans les tonneaux ou barriques de vin. Il se passe là une action lente de l'oxygène dans l'intérieur, et une filtration de ce gaz à travers le bois même imprégné de bière qui contribuent avec les éthers nombreux qui s'y forment à produire ce parfum ou arôme que possèdent ou doivent posséder les bières anciennes. Mais la quantité d'évaporation qui se fait surtout dans une cave est très-considérable, et de plus, si, dans le but de produire de la bière dure, on n'a pas le soin de la nourrir graduellement, comme le font les Allemands, avec de la glucose et du sucre, il arrive un moment où une forte proportion du liquide se met en fermentation acide, et donne naissance non-seulement à de l'acide lactique, mais, ce qui est pire, à une grande quantité d'acide acétique. Je n'ignore pas que les débitants en bouteilles ne peuvent pas faire usage de ce procédé d'enrichissement de la bière, parce que la loi s'oppose à ce qu'ils emploient le sucre pour nourrir leur produit; mais il me semble qu'ils pourraient tourner la difficulté en priant les brasseurs qui leur fournissent habituellement de la bière de leur livrer un baril d'un liquide saccharin spécial qui prendrait le titre de bière, et qu'ils pourraient ajouter à l'autre, car je ne pense pas que ce mélange soit illégal et qu'il soit défendu

de mêler une bière avec une autre. Si l'on prend une infusion ordinaire de malt, et si, après en avoir opéré la cuisson complète, on la charge d'une grande quantité de glucose, on peut la rendre très-pauvre en albumine. — car on imite par cette oxydation lente et prolongée le procédé bavarois de décomposition de l'eau, — on se débarrasse de l'albumine et l'on produit, par conséquent, un moût renfermant une forte proportion de sucre. En outre, ce procédé vous donne un brassin qui contient peu de malt et beaucoup de sucre, et si vous y ajoutez une petite quantité de bisulfite, je crois que vous arriverez facilement à surmonter les difficultés soulevées par le fisc, parce que le produit aura déjà payé le droit sur le malt. Les négociants qui expédient la bière en bouteilles pour l'Amérique du Sud, l'Inde, l'Australie et autres parties du monde rencontrent des obstacles bien plus nombreux que les personnes qui se livrent à un commerce courant. En premier lieu s'ils mettent la bière en bouteilles trop tôt, les petits organismes épuiseront le sucre qui se trouve dans le liquide, et il y a toute probabilité que pas une bouteille n'arrivera en bon état à Sanghaï ou à Calcutta. Celles qui n'auront pas éclaté se trouveront beaucoup trop chargées de gaz. D'un autre côté, s'ils attendent trop longtemps pour faire l'opération, ils s'exposeront au danger contraire, la bière peut être morte au point qu'il n'y ait plus de fermentation, et il advient, par suite, que lorsque les bouteilles arrivent à leur lieu de destination, elles ne contiennent plus qu'un liquide inerte, et non de la bière, car celle-ci ne possède plus la qualité qui lui est propre, l'effervescence. Les difficultés qui se présentent actuellement dans le commerce de la bière en bouteilles sont considérables, elles exigent des précautions minutieuses, et sont incontestablement augmentées par nos lois fiscales. Je crois cependant pouvoir vous indiquer, dans ma prochaine leçon, une méthode qui, bien appliquée, pourra facilement en venir à bout. Les débitants en bouteilles spécialement ont à porter leur attention sur plusieurs points. Ils ne doivent pas se contenter d'employer le saccharimètre, mais doivent aussi essayer de temps en temps leur moût au moyen de la solution cuivreuse pour connaître la quantité de sucre qu'il contient. Il leur importe de ne pas perdre de vue que l'acide acétique est plus lourd que l'eau, et que, par conséquent, s'il se forme graduellement, il rend inutiles les déterminations du saccharimètre. Toutefois, j'ajouterai que la méthode de Fehling m'a toujours donné des résultats parfaitement vrais.

J'ai dit peu de choses sur les produits chimiques employés dans la brasserie, parce que, à l'exception du chlorure de chaux, du bisulfite et de la chaux vive, il vaut mieux ne les employer que le moins possible. Vous savez tous que les substances que l'on appelle antacides consistent seulement dans la chaux vive, ou dans quelque autre matière mêlée avec du sulfite neutre ou de sulfite acide de chaux. La chaux vive, il est vrai, est assez chère, mais il serait cependant préférable de ne pas produire ces bières dures et sures dont nous avons parlé. La solution d'iode que je vous ai signalée dans une précédente leçon devrait être d'un usage continuel dans les opérations de brassage. On m'a objecté que la réaction avec l'iode n'indiquait pas toujours des résultats vrais en présence de la matière albuminoïde; c'est là, je l'affirme, une grave erreur, et je soutiens que l'iode employé d'une manière convenable révélera toujours la présence de l'amidon soluble, même en présence de la matière albuminoïde du malt. Le blanc d'œuf n'est pas exactement la même chose que la matière albuminoïde soluble du malt. Pour faire convenablement l'expérience il faut ne verser dans l'éprouvette remplie de moût qu'une seule goutte de la solution; vous remarquez alors s'il y a production d'une teinte bleue, et, bien que celle-ci disparaisse, en secouant le liquide, et soit remplacée par un teinte rouge ou jaune, elle ne tardera pas à reparaître après l'addition d'une nouvelle goutte de solution iodée. En expérimentant de cette manière, vous n'éprouverez aucune difficulté à constater la présence de l'amidon dans les moûts. La colle de poisson dont on se sert en brasserie est traitée, vous le savez, avec de la bière sure, de l'acide tartrique ou de l'acide acétique. Il est bon de mélanger cette matière filtrante si précieuse avec un peu de bisulfite de chaux, surtout si vous êtes forcés de vous servir de bière sure qui renferme les germes d'une destruction future. S'il s'agit de produits de conserve, on ne doit jamais employer de dissolvant nuisible.

Dans notre prochaine leçon, je me propose de vous exposer plusieurs modifications relatives aux procédés de la brasserie, et de vous démontrer, en même temps, la nécessité de

quelques conditions importantes et d'utilité indispensable pour faire progressser cette intéressante fabrication.

(*La fin prochainement.*)

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION DE VIENNE.

Par M. E. Kopp (1).

Traduit et complété par M. Nœlting, préparateur de chimie technologique à l'École polytechnigue de Zurich.

Section V.

Produits pyrogéniques et explosifs. — Matières colorantes. — Vernis et autres produits non classés de l'industrie chimique.

Si l'on prend en considération que le jury de la section V du groupe III avait à examiner non-seulement les matières colorantes minérales, mais aussi les couleurs organiques artificielles et naturelles, les encres et les cirages, les amidons et leurs dérivés, les divers genres de gommes et de colles-fortes, les allumettes, etc., les vernis, les albumines, etc., enfin encore tous les produits chimiques qui ne rentraient pas expressément dans une des quatre premières sections, on ne s'étonnera plus qu'il y ait eu dans la section V plus d'exposants à examiner et à juger que dans toutes les quatre autres sections réunies.

Ce qu'il y avait de plus neuf, de plus beau et de plus intéressant, se trouvait naturellement dans le domaine des matières colorantes. Les autres branches, quoique fortement représentées, quant au nombre (surtout pour les amidons, les colles-fortes, les encres et les vernis), montraient bien un grand nombre de produits de bonne qualité, mais il n'y avait rien de bien nouveau, rien qui attestât un grand progrès depuis 1867.

Nous examinerons d'abord brièvement ces différents produits pour passer ensuite aux matières colorantes, auxquelles nous donnerons beaucoup plus de développement.

Encres. La fabrication des encres se rattache aujourd'hui très-intimement à celle des matières colorantes artificielles, les couleurs d'aniline trouvant de nombreuses applications dans la préparation des encres colorées ordinaires aussi bien que dans celle des encres à copier, des encres télégraphiques, etc.

Les expositions de cet article étaient en fort grand nombre, quelques-unes arrangées avec beaucoup de luxe et de bon goût. Nous citerons comme les plus importantes :

En **Allemagne**, Bæyer à Chemnitz. — Encres ordinaires et de luxe, à copier et à dessiner. Établissement fondé en 1856; production annuelle 96,000 thalers, 60-70 ouvriers. Encre au bois de campêche additionnée de Tungstate (wolframate) de soude, emploi de tannin pur à la fabrication des encres au lieu de l'extrait de noix de galles, etc.

Hænlein, à Francfort, Michel et Morell, à Mayence. — Noir de Francfort, noir d'ivoire et d'os, encre typographique pour les imprimeurs, etc.

France. — Mathieu-Plessy, à Paris. — Encres. Acide gallique et pyrogallique, pyrogallol.

Danemark. — Roenning, à Copenhague. — Encres diverses.

Bien plus nombreux encore étaient les exposants de *vernis*, *laques*, *laques-vernis*, cires à cacheter fines et ordinaires pour bouteilles, vernis à plancher, cires à cacheter les lettres, *colles-fortes de tout genre*, *gélatines*, colle de Cologne, colle d'os et produits secondaires de cette dernière industrie, poudre d'os, graisse d'os, savons préparés au moyen de cette graisse, etc.

Dans toutes ces branches d'industrie, aucun progrès marquant ne s'était fait depuis

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, numéros de mars, avril, mai, juin, juillet août et décembre 1874, et numéros de février et d'avril 1875.

l'exposition de Paris (1867); mais beaucoup d'exposants, par la variété, la beauté et la bonté de leurs produits, témoignaient d'une fabrication rationnelle et montée sur une assez grande échelle.

Amidons. Dans la fabrication de l'amidon au moyen du blé, nous avons un nouveau progrès à noter.

D'après l'ancienne méthode de fermentation, le gluten est complétement perdu, puisque par la fermentation lactique et putride il est décomposé et passe entièrement en solution. D'après la méthode française due à M. Martin, le gluten et l'amidon sont obtenus séparés et indécomposés l'un et l'autre; mais ce procédé a le désavantage de n'être applicable qu'à la farine; le blé doit donc être préalablement soumis à la mouture, ce qui augmente considérablement les prix de revient de la fabrication.

Dans le procédé palatin ou alsacien, on humecte le blé avec de l'eau jusqu'à ce qu'il soit fortement gonflé, puis on le triture entre des meules verticales en présence d'un courant d'eau continu; on obtient ainsi le gluten inaltéré, mais il reste sur les tamis mélangé avec le son. M. Chiozza, à Molin di Fredda, sur les côtes autrichiennes de l'Adriatique, a réussi à séparer par des procédés mécaniques le son du gluten et à obtenir ce dernier presque aussi pur que par le procédé Martin. Le procédé Chiozza s'est introduit déjà dans plusieurs établissements en Autriche, par exemple chez Gessner, Pohl et Comp., à Müglitz (Moravie), qui opèrent sur 40 quintaux de blé journellement.

En **Angleterre,** du très-bel amidon de riz était exposé par Jones Orlando, Berger et Colmann, tous les trois à Londres; en **Belgique,** par Remy et Comp., à Wygmeel, près de Louvain.

En **Amérique**, Erckenbrecker et Fox, tous deux à Cincinnati avaient exposé de l'amidon et les produits qui en dérivent, amidon grillé, dextrine, gommeline, sucre de fécule.

En **Autriche,** on remarquait parmi les exposants la première société anonyme bohémienne pour la fabrication d'amidon et de sucre de fécule, à Adlerkosteletz, le prince Rohan, à Darevitz Swijan, en Bohême, Gaertner, à Rannersdorff.

En **Allemagne** enfin nous avions :

La Société anonyme pour la fabrication de sucre de fécule, à Francfort-sur-l'Oder. Valeur de la production 600,000 thalers. 112 ouvriers, 4 machines à vapeur de 100 chevaux.

Bassermann, Herschel et Dieffenbacher, à Mannheim. — Amidon, fécule, sagou, pâtes alimentaires, 50 à 100 ouvriers. Emploie 105,000 quintaux de pommes de terre et de farine de blé par an.

Berliner, à Missel-Neuland (Silésie). — Spécialité : gluten.

Best, à Osthofen (Hesse). — Amidon et glucose.

Blumenthal et Krieg, à Denkwitz (Silésie). — Amidon et dextrines. Valeur de la production 150,000 thalers.

Reimann et Rentz, à Durlach. — Amidon et dextrine. Valeur de la production 165,000 florins.

La fabrication de l'albumine de sang a fait dans les dernières années des progrès assez remarquables; c'est une utilisation très-avantageuse d'un résidu encombrant et que l'on devrait introduire partout où il y a de grands abattoirs bien installés. Depuis qu'on est parvenu à décolorer, au moins partiellement, au moyen d'air ozonisé, l'albumine du sang, celle-ci a supplanté l'albumine d'œufs dans plusieurs de ses applications les plus importantes. Les exposants de cet article étaient :

En **Autriche,** Berg, à Gracovie. — Albumine d'œufs et de sang.

Hofmaier, à Prague. — Albumine de sang.

En **Italie**, Fino, à Turin. — Albumine de sang, engrais artificiels, guano indigène. L'on est redevable à M. Fino, fils, de recherches intéressantes sur l'utilisation des urines putréfiées, qui ont conduit à une méthode avantageuse pour la précipitation de l'ammoniaque à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Dans l'**Amérique du Nord**, Stein, Hirsch et Comp., à Chicago. — Albumine et amidons.

L'industrie des *matières pyrogéniques* comprend la fabrication des allumettes de bois et en cire, des poudres de guerre, de chasse et de mines, de la nitroglycérine et de ses dérivés

(dynamite, dualine, lithofracteur etc.), du coton-poudre, enfin celle des capsules et des mèches nécessaires pour enflammer ces diverses matières. Les progrès réalisés depuis l'exposition de 1867, dans la fabrication des allumettes, sont surtout les suivants :

Production et emploi toujours croissant des allumettes dites suédoises ou de sûreté, qui ne présentent aucun danger d'empoisonnement. Elles sont enduites d'une composition ne contenant pas de phosphore et s'enflamment lorsqu'on les frotte sur une surface rugueuse contenant du phosphore rouge.

Fabrication d'allumettes inodores et exemptes de poison au phosphore rouge; s'enflammant par le frottement sur une surface rugueuse quelconque et brûlant tranquillement sans projeter d'étincelles. H. Hochstetter, à Langen, près de Francfort-sur-le-Mein, avait exposé des allumettes de ce genre, qui ne laissaient rien à désirer sous aucun rapport.

Réduction du phosphore jaune ordinaire de 15-30 pour 100 employé anciennement à 5-7 pour 100 dans la fabrication des allumettes ordinaires.

Introduction d'engins mécaniques de plus en plus perfectionnés (machines à découper le bois, à placer les allumettes en boîtes, à les faire tremper dans la masse), qui non-seulement épargnent de la main-d'œuvre, mais rendent encore le travail moins dangereux pour la santé des ouvriers.

Emploi de plus en plus étendu des allumettes de cire au lieu des allumettes en bois.

Élégance et bon goût dans la confection des cartonnages et des boîtes, où la chromotypie joue un rôle de plus en plus important. La France et l'Italie se distinguaient surtout sous ce rapport. Le choix des sujets représentés laissait cependant quelquefois à désirer sous le rapport de l'esthétique.

Parmi les exposants nous mentionnerons :

En **Angleterre**, Bryant et May, à Londres. — Belles allumettes de cire (Vestas), étuis et boîtes à allumettes très-jolies en fer-blanc vernissé.

En **France**, Compagnie générale pour la fabrication des allumettes chimiques, à Paris. — Allumettes de bois et de cire de très-bonne qualité, allumettes de sûreté. Boîtes en carton très-élégantes se refermant elles-mêmes. Depuis 1872, cette Société a le monopole de la fabrication pour toute la France.

En **Italie**, Luigi Demedici, à Turin, et Ambrosio Della Châ, à Moncalieri, près de Turin. — Tous les deux avaient exposé des allumettes de cire excellentes (chez le premier en fil de cire cannelé) dans des étuis très-jolis et très-élégants.

En **Suède et Norvége**, la fabrication des allumettes chimiques, favorisée par le bas prix de la main-d'œuvre et l'excellente qualité du bois de tremble, a pris depuis quelques années un grand développement et l'on travaille sur une très-grande échelle pour l'exportation.

Des 24 fabriques de la Suède, 16 avaient exposé; des 8 de la Norvége, une seule. La fabrique la plus ancienne et la plus importante en Suède est celle de Joenkoeping, qui a fabriqué en 1872 plus de 128 millions de boîtes d'allumettes diverses, principalement des allumettes de sûreté, d'une valeur de 2,300,000 francs. 1350 ouvriers.

Koerner et Comp., à Gœteborg. — Allumettes à compositions sans poison. Lindahl, à Kalmar.

Société anonyme, Vulcain, à Tideholm, Motala, Norrkoeping, Westeswich, Lidkoeping, Stockholm et Istad.

L'article principal de ces établissements sont des allumettes de sûreté s'enflammant sur des surfaces rugueuses préparées au phosphore rouge.

Jolsen, à Enebak, près de Christiania, Norwége.

En **Belgique**, Janssen, Marcotte et Comp. — Allumettes excellentes dans de fort jolies boîtes.

En **Allemagne**, Hochstætter, près de Francfort. — Allumettes ordinaires sans poison.

Zenneg, à Berlin. — Belles allumettes, boîtes assez jolies.

En **Autriche**. — La fabrication des allumettes est aussi très-importante, en ce moment peut-être même plus importante qu'en Suède.

En 1870 il y avait en tout 120 fabriques, dont 41 importantes. La plupart se trouvent en Bohême, en Moravie, et dans la Basse-Autriche.

La valeur de la production totale s'élève à environ 4 $^1/_2$ millions de florins, dont plus de la moitié (2,800,000 florins) est livrée à l'exportation. Les maisons principales sont :

Fürth, avec trois établissements à *Schüttenhofen*, *Goldenkron* et *Bergreichenstein*. Belle collection d'allumettes et d'articles pyrogéniques en tout genre, emballages assez jolis. Allume-cigares avec monture en métal. Production de 1 million $^1/_4$ de kilogrammes de produits divers par an. 2000 à 2500 ouvriers.

Pollack avec trois établissements à *Vienne*, *Prague* et *Budweiss*, avait exposé dans la Rotonde un joli tableau en mosaïque, fait avec des têtes d'allumettes de toutes couleurs. Allume-cigares élégants.

Herrmann et Gabriel, à Vienne. — 250 ouvriers. Production annuelle de plus d'un million de boîtes d'allumettes de luxe.

Scheinost, à Schüttenhofen. — 150-200 ouvriers. Allumettes de cire et allumes-cigares élégants.

Gœdel et Comp., à Barn (Moravie). — Allumettes de luxe.

Kollmann et Comp., à Stainz (Styrie). — 90 ouvriers.

Achleitner, à Salzbourg. — Allumettes sans poison.

Dydacki, à Lemberg. — Allumettes ordinaires.

Seitner et Grünwald, à Pesth. — Jolis produits pyrogéniques de tout genre.

En **Russie**, Hefen et Mitschinson, à Moscou. — 480 ouvriers.

Société anonyme de Bjorneborg (Finnie). — 450 ouvriers. Allumettes de qualité fort médiocre chez tous les deux.

La fabrication des poudres de guerre était représentée, en **Allemagne**, par quatre exposants (Güttler, à Reichenstein, Ritter, à Hamm, Wolff, à Walsrode, et la fabrique de Roehnsal); et en **Belgique**, par la fabrique royale de poudre de Cooppal et Comp., à Wetteren, près de Gand.

La *nitroglycérine*, la *dynamite*, etc., étaient exposées d'une façon fort complète par Alfred Nobel, de Stockholm, Mahler et Eschinbacher, de Vienne, et Schramm, de Prague.

Exposants de la **Suisse**, dans ces différentes branches. Brunnschweiler, à Saint-Gall. — Fondé en 1862. Fabrication d'encres, de couleurs, de caséine et de colle à caséine. 8 ouvriers. Valeur de la production 30-40,000 francs. Machine à vapeur de 1 cheval et $^1/_2$. 1 moteur hydraulique.

Collection nombreuse d'encres ordinaires et à copier de toute couleur, en bouteilles de grandeurs différentes. Poudre à encre. Encre pour marquer le linge. 12 échantillons d'encre à timbrer de nuances différentes, encre ineffaçable pour marquer les cotonnades.

Différentes collections de couleurs à aquarelle, solides ou en pâte, couleurs pour le dessin industriel, pour les télégraphes de Morse et de Hughes. Neuf bouteilles de colle-forte liquide.

Enfin, comme spécialité, une espèce de colle à caséine en poudre n'ayant besoin que d'être délayée dans l'eau pour fournir une colle ou un mastic extrêmement visqueux, très-adhésif et fort estimé pour beaucoup d'applications.

Tous ces produits étaient fabriqués d'une façon très-rationnelle et leur qualité ne laissait rien à désirer. La colle à la caséine, où la chaux est unie à une substance qui lui conserve toutes ses qualités précieuses, est une invention fort originale, utile, pour l'industrie du travail du bois et surtout pour la fabrication des modèles ou planches gravées, formées par la superposition de plusieurs planches de bois et fort employées dans l'impression sur coton.

Merk, à Frauenfeld. — Fabrication de produits chimico-techniques. Fondée en 1868. 3 ouvriers. Valeur de la production, environ 30,000 francs.

Encres ordinaires et à copier en quatre ou cinq nuances, couleurs à timbrer de différentes teintes, surtout en bleu fin; colle liquide blanche et jaune, employable à froid.

La bonne qualité de l'encre à copier pouvait être constatée par la comparaison des pièces originales avec leurs copies.

Sutter, Krauss et Comp., à Oberhofen, Munchweilen (Thurgovie). — Grande fabrique de

vinaigre et de cirage, fondée en 1858. 22 ouvriers. Production annuelle de 200,000 francs. Ils avaient exposé :

Six bouteilles de vinaigre concentré de table, rouge et blanc jaunâtre, de quatre qualités différentes, se distinguant par sa limpidité, sa concentration, son goût agréable et sa facile conservation ;

Environ 25 à 30 échantillons de cirages, la plupart en boîtes de bois de bas prix, quelques-uns en pots, en boîtes de fer de blanc et en verres a boire de forme originale.

Cette maison exporte une partie de ses produits dans les pays environnants.

Favre, à Nyon (Vaud). — Fabrication de cirages. Fondée en 1872. 3 ouvriers. Production de 10,000 francs. Avait exposé 20 échantillons de cirage en pots de terre, dont 10 étaient désignés comme luisantines, 10 comme conservant la souplesse du cuir. Les produits paraissaient de bonne qualité.

Landolt et Comp., à Aarau. — Fabrication de laques et de vernis, fondée en 1850. 10 ouvriers. 2 machines à vapeur de 10 chevaux. Production de 500,000 francs par an.

Cette maison avait une exposition arrangée avec beaucoup d'ordre et de goût, qui permettait de juger sans peine de la couleur, du brillant et de la transparence des divers produits. Laques pour voitures, pour les caisses de voitures, laque à polir, laque marbrée, de japonaise, etc., chacune en deux qualités. Térébine, claire et foncée, un siccatif tout nouveau remplaçant avec avantage les anciens.

Les laques et les vernis de la maison Landolt peuvent rivaliser aussi bien pour le brillant que pour la solidité avec les meilleurs produits anglais, et en effet ils ont réussi à supplanter ces derniers dans beaucoup de fabriques de locomotives, de waggons et de voitures de la Suisse et des autres pays du continent.

VARIÉTÉS.

CHIMIE SUCRIÈRE.

Méthode et table pour les essais polarimétriques des jus de betteraves.

Par M. Eug. Perrot,
Ingénieur-chimiste.

Il arrive très-fréquemment que les jus de betteraves, traités par l'acétate de plomb, ne se décolorent pas suffisamment pour faire des observations saccharimétriques exactes.

En effet, si l'on ajoute un excès du réactif, le précipité formé se disssout ; si, au contraire, l'on en met une petite quantité, le jus reste souvent fortement coloré en rose ou en jaune, ainsi que je viens de le constater, pendant cette campagne, sur un assez grand nombre d'espèces.

Pour éviter cet inconvénient, qui oblige d'avoir recours au noir, il vaut mieux opérer ainsi :

Au lieu de prendre 100 centimètres cubes de jus, l'on en prend un volume égal à 160 centimètres cubes que l'on additionne de 20 centimètres cubes d'une solution saturée d'acétate de plomb tribasique, puis encore de 20 centimètres cubes d'une solution récente de tannin à 10 grammes par litre. L'on a donc un volume total de 200 centimètres cubes.

Dans ces conditions, le plomb précipite toutes les impuretés du jus, y compris les matières colorantes; de plus, l'excès de sel de Saturne est également éliminé par le tannin ; ce précipité entraîne encore les quelques matières étrangères qui pourraient rester.

Le liquide, ainsi obtenu, est complétement incolore et d'une limpidité remarquable.

Il suffit alors de chercher sur le tableau suivant le degré observé au saccharimètre, pour avoir de suite la quantité de sucre correspondante à 100 centimètres cubes de jus.

Cette table est spécialement dressée pour le saccharimètre Soleil, qui, au reste, est le plus en usage.

Une remarque, c'est que souvent l'on emploie de petites râpes mécaniques qui ont le grave désagrément d'être attaquées par le jus ; celui-ci, alors, se colore, et ni le plomb, ni le tannin ne peuvent ramener ce jus à un état de décoloration parfait. Il vaut donc mieux employer une simple râpe en fer étamé.

Table saccharimétrique pour les jus de betterave.

TABLE SACCHARIMÉTRIQUE	SUCRE POUR 100 CENTIMÈTRES CUBES DE JUS	TABLE SACCHARIMÉTRIQUE	SUCRE POUR 100 CENTIMÈTRES CUBES DE JUS	TABLE SACCHARIMÉTRIQUE	SUCRE POUR 100 CENTIMÈTRES CUBES DE JUS	TABLE SACCHARIMÉTRIQUE	SUCRE POUR 100 CENTIMÈTRES CUBES DE JUS
30	6.12	44	8.98	58	11.83	72	14.71
31	6.32	45	9.18	59	12.05	73	14.91
32	6.53	46	9.40	60	12.26	74	15.11
33	6.73	47	9.60	61	12.46	75	15.32
34	6.93	48	9.80	62	12.66	76	15.52
35	7.15	49	10.01	63	12.87	77	15.73
36	7.35	50	10.21	64	13.07	78	15.93
37	7.55	51	10.41	65	13.27	79	16.13
38	7.76	52	10.62	66	13.48	80	16.35
39	7.96	53	10.82	67	13.68	81	16.55
40	8.17	54	11.02	68	13.88	82	16.75
41	8.37	55	11.23	69	14.10	83	16.96
42	8.57	56	11.43	70	14.30	84	17.16
43	8.78	57	11.63	71	14.50	85	18.36

Le mycélium des écumes de défécation dans les sucreries.

Les écumes de défécation, après quelque temps de séjour à l'air, donnent naissance à la production d'une végétation rouge orangé.

Cette végétation microscopique est non-seulement le résultat d'un phénomène de fermentation, mais encore un véritable ferment, dont la naissance coïncide avec l'odeur repoussante que dégagent les tas d'écumes de défécation.

Ce ferment agit sur les jus sucrés d'une façon très-remarquable, et dont le résultat final réside dans la transformation du sucre en mannite, ainsi que je l'ai constaté, sans pourtant encore décrire par quelle suite de réactions.

L'action du mycélium ne semble se produire qu'autant que ces jus sont alcalins. Fait d'autant plus important que c'est là le cas où se trouve le jus de betteraves dans les sucreries, tandis que les jus acides résistent à son action.

Ces faits pourraient peut-être aussi appuyer la méthode des cuites acides de M. Marguerite, car, par expérience, nous croyons que l'on exagère beaucoup l'action des ferments sur les jus des sucreries. En définitive, un travail rapide empêche de tels accidents.

Si l'on prend des jus sortant des filtres à noir, jus qui titre en moyenne 3 à 2 dix millièmes d'alcali, que l'on y ajoute quelques fragments du susdit ferment, le liquide ne tarde pas, la température étant favorable, à présenter tous les signes qui annoncent une fermentation, laquelle, au bout de huit à dix jours, est complète,

La matière évaporée lentement sur l'acide sulfurique, ou mieux dans le vide, puis reprise par l'alcool, celui-ci, évaporé de nouveau, laisse déposer des cristaux qui présentent tous les caractères chimiques de la mannite.

Si, au contraire, le jus est préalablement acidulé, on ne constate aucun phénomène de fermentation, car son titre saccharimétrique ne change pas, en ayant soin, toutefois, d'éviter l'inversion par une trop haute élevation de température.

Que l'on prenne des solutions de sucre pur, solutions acides ou alcalines, les faits restent

les mêmes, c'est-à-dire que les solutions acides restent intacts, et qu'au contraire les solutions alcalines subissent la transformation.

Le ferment n'est donc pas dans le jus de betteraves, mais il provient bien réellement des végétations qui poussent sur les écumes calcaires.

Il a y donc un danger de laisser s'amonceler trop près des ateliers de fabrication des défécations; car l'air peut parfaitement entraîner des spores qui peuvent tomber dans les bacs à jus et à sirop, où elles trouveront un milieu favorable pour accomplir leur œuvre destructive, car tous ceux qui connaissent les phénomènes de fermentation savent avec quelle rapidité un ferment se développe.

Ces expériences très-délicates, et que je suis en train de compléter, sont basées sur des observations faites dans plusieurs usines où j'ai eu occasion de constater l'action nuisible de ce nouveau ferment.

Je crois donc indispensable, pour éviter de tels accidents, d'éloigner autant que possible de la fabrique les dépots d'écumes de défécation.

Combinaison de sarcosine et de guanidine.

Par M. E. Baumann.

L'action de l'urée fondue sur la guanidine fournit de la diacyanodiamidine. Une réaction analogue entre la sarcosine et la guanidine pouvait conduire à la créatine; cependant, il n'en a rien été. La sarcosine, chauffée avec du chlorhydrate de guanidine, fournit un produit fondu, cristallisable dans l'alcool bouillant en belles tables représentant une combinaison des deux corps employés.

La même combinaison se forme déjà lorsqu'on fait bouillir les deux corps avec de l'alcool. Si l'on enlève par l'oxyde d'argent l'acide chlorhydrique qu'elle contient, on obtient, après évaporation, une masse sirupeuse qui cristallise à la longue sur l'acide sulfurique. Si l'on emploie l'oxyde de mercure, la combinaison est dédoublée; le même dédoublement se produit par le chlorure de platine. Cette combinaison peut être envisagée comme un dérivé d'une tétranine du carbone $C \left\{ \begin{array}{l} (AzH^2)^3 \\ CH^3Az\text{-}CH^2\text{-}COHO \end{array} \right.$.

Sur l'acide sarcosurique.

Par M. E. Baumann.

Si l'on chauffe quelque temps de l'acide urique avec la sarcosine en fusion, le mélange perd de l'eau et devient limpide. Le produit refroidi est soluble dans l'eau bouillante qui l'abandonne, par le refroidissement, en beaux prismes incolores dont la composition est celle d'une combinaison d'acide urique et de sarcosine, moins 1 molécule d'eau. Ce produit renferme $2H^2O$ de cristallisation.

Recherches sur l'acidité du suc gastrique.

Par M. R. Maly.

L'étendue considérable de cet important mémoire nous oblige à n'en présenter, cette fois-ci, que la conclusion : c'est que le suc gastrique pur (du chien) ne renferme pas d'acide lactique, et que l'acide chlorhydrique libre qu'on y rencontre ne résulte pas de la décomposition des chlorures sous l'influence de l'acide lactique, mais a pour origine un phénomène de dissociation des chlorures sans l'intervention d'un acide.

Rapports des membres français du jury international à l'Exposition universelle de Vienne, en 1873.

Cette magnifique publication, faite avec un luxe et une beauté typographiques qui réjouissent le cœur et l'esprit, vient de paraître. — 4 volumes grand in-8° jésus, imprimés par l'Imprimerie nationale, sont en distribution, pour ceux qui y ont droit, chez le commissaire général, M. du Sommerard, au Musée de Cluny. Un cinquième volume reste à paraître.

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Librairie G. Masson, éditeur, libraire de l'Académie de médecine, etc., 17, place de l'École-de-Médecine, à Paris.

Influence de la pression de l'air sur la vie de l'homme; climats d'altitude et climats de montagne; par M. D. Jourdanet, docteur en médecine, chevalier de la Légion d'honneur. — 2 beaux volumes grand in-8° jésus, avec 8 cartes géographiques en couleur, 39 belles vignettes hors texte et 3 chromolithographies. — Prix : 30 francs.

Ce magnifique ouvrage, qui fait le plus grand honneur à la librairie scientifique de G. Masson, contient dans ses deux volumes les matières suivantes:

TOME PREMIER. — Première partie : Études barométriques préliminaires.

Chapitre Ier. Appréciations historiques. — Chapitre II. De la météorologie dans ses rapports avec la pression de l'air. — Chapitre III. Les révolutions de l'atmosphère et les âges barométriques.

Deuxième partie : Climats des altitudes.

Chapitre Ier. Considérations géographiques préliminaires. — Chapitre II. Altitudes de l'Amérique septentrionale. — Chapitre III. Altitudes de l'Amérique méridionale. — Chapitre IV. Mexique. — Chapitre V. Introduction à la physiologie relative aux altitudes. — Chapitre VI. Exposé des expériences de M. le professeur P. Bert sur les effets des variations dans la pression barométrique. Leur origine et leur importance. — Chapitre VII. Ascensions. Mal de montagne. — Chapitre VIII. État physiologique de l'habitant des altitudes. — Chapitre IX. Influence des hauts niveaux jugés par la statistique du Mexique. — Chapitre X. Les métis sont les vrais habitants des pays hispano-américains. Influence de la variété des niveaux sur leur état social.

TOME SECOND. — Troisième partie : Constitution pathologique des altitudes.

Chapitre Ier. De l'anoxyphémie ou anémie barométrique. — Chapitre II. Immunité des altitudes pour la phthisie pulmonaire. — Chapitre III. Fièvre jaune et typhus.

Leçons élémentaires de chimie moderne; par M. A. Wurtz, membre de l'Institut, doyen de la Faculté de médecine, etc. — 1 vol. in-12 de 696 pages. — Prix : 7 fr. 50 c.

La théorie des atomes dans la conception générale du monde, suivie de l'Éloge de Laurent et Gerhardt, et de l'Éloge de Soubeiran; par M. A. Wurtz, membre de l'Institut, etc. — 1 vol. in-18. — Prix : 2 francs.

Librairie Garnier frères, éditeurs, 6, rue des Saints-Pères, à Paris.

Abrégé des éléments de géologie; par sir Charles Lyell, membre de la Société royale de Londres. — Ouvrage illustré de 144 gravures sur bois, avec un tableau inédit des fossiles anglais; par M. Etheridgt. — Traduction de M. Jules Ginestou, bibliothécaire de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale.

Librairie Renouard, Henri Loonès, successeur, 6, rue de Tournon, à Paris.

Éléments de géographie générale ou Description abrégée de la terre d'après ses divisions politiques coordonnées avec ses grandes divisions naturelles. — 1 vol. in-12 de 528 pages, avec 12 cartes in-4°.

Cet abrégé de la géographie de Balbi, si universellement estimée, est arrivé à sa quatrième édition. M. Henry Chotard, en faisant ce travail, a rendu le plus grand service aux études. Cette nouvelle édition est au courant des dernières guerres et derniers traités signés en Europe.

Librairie A. CHAILLOT, à Avignon.

Essais d'amélioration de la culture de la garance. — Mémoire présenté à la Chambre de commerce d'Avignon et à la Société d'agriculture de Vaucluse, le 20 janvier 1875 ; par MM. AUGUSTE BESSE et ALFRED RIEU. — 1 vol. in-8° de 128 pages.

Librairie HACHETTE et COMP., boulevard Saint-Germain, 79, à Paris.

Le lendemain de la mort ou La vie future selon la science ; par M. LOUIS FIGUIER. — Ouvrage accompagné de 10 figures d'astronomie. — Sixième édition. — 1 vol. in-12 de 471 pages. — Prix : 3 fr. 50 c.

Librairie GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55, à Paris.

Traité de chimie générale élémentaire ; par M. AUGUSTE CAHOURS. — Troisième édition. — 5 vol. in-12. — Ouvrage entièrement terminé.

Ce livre, un des meilleurs qui existent dans l'enseignement, où les traités élémentaires se sont pourtant multipliés à l'infini, se compose du *Traité de chimie minérale*, en 2 volumes, et de la *Chimie organique*, en 3 volumes. Ce dernier Traité a été complétement remanié et plus que doublé.

Ces deux Traités se vendent ensemble ou séparément.

Prix de la *Chimie minérale* : 10 francs, et de la *Chimie organique* : 15 francs, soit 25 francs l'ouvrage complet.

Méthodes chimiques pour la recherche des falsifications, l'essai, l'analyse des matières fertilisantes ; par FERDINAND JEAN, chimiste-essayeur du commerce. — 1 vol. in-18 de 224 pages. — Prix : 3 fr. 50.

Ce petit volume, appelé à rendre de grands services, résume les meilleurs travaux publiés sur l'analyse des engrais, tels que le dosage de l'azote, de l'acide phosphorique, les engrais calcaires, les sels alcalins, les eaux vannes, le sang desséché, les engrais de poisson, etc., etc.

L'auteur, qui est un chimiste praticien recommandable, y a joint des observations tirées de la pratique de son laboratoire et des méthodes lui appartenant.

Emplois agricoles du sel marin ; par M. FRÉD. FRAISSE, secrétaire de la Société centrale d'agriculture de Meurthe-et-Moselle, etc. — Brochure in-8° de 139 pages. — En vente à Paris-Nancy et Strasbourg, chez BERGER-LEVRAULT et Comp., éditeurs.

Essai d'un catalogue minéralogique algérien alphabétique et descriptif, avec introduction, résumé géographique et analytique, notes, tableaux de classification naturelle, tableau synoptique, alphabétique et géognostique ; par M. A. PAPIER. — 1 vol. petit in-folio. — Chez M. CHALLAMEL aîné, libraire-éditeur, 27, rue de Bellechasse, à Paris.

Causeries scientifiques, Découvertes et Inventions, Progrès de la science et de l'industrie en 1874 ; par M. Henri de Parville. — 14e année. 1874.

On trouvera dans ce volume de nombreux détails sur les ascensions à grande hauteur, sur les effets de la raréfaction de l'air, et sur les expériences faites à ce sujet dans le laboratoire de fer de la Sorbonne. — 1 beau vol. in-18, orné de gravures. — 3 fr. 50, *franco*. — A la librairie J. ROTHSCHILD, 13, rue des Saints-Pères, Paris.

Le Propriétaire-Gérant ; Dr QUESNEVILLE.

14080 PARIS. — Typographie de Vve RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

DOSAGE DU SOUFRE PAR A. SAUER.

Moniteur Scientifique

MAI 1875.

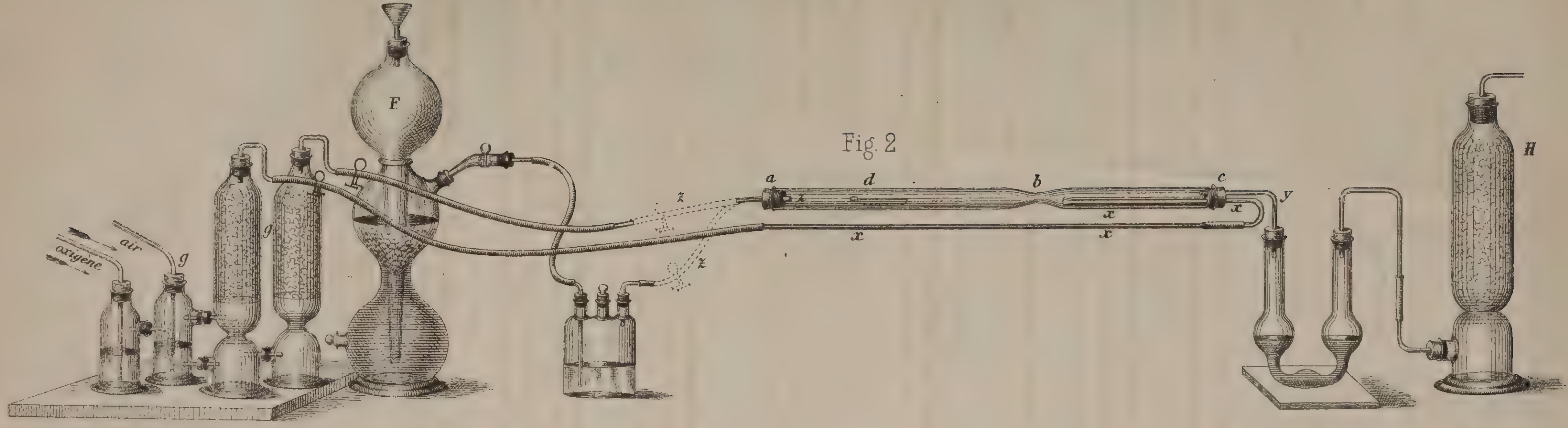


Fig. 2

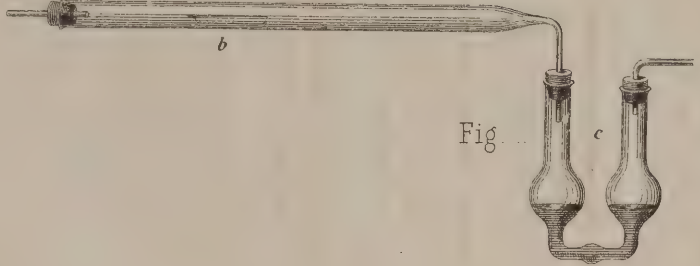


Fig. ...

Fig. 3.

LITH E. HERMET 7 PAS DAUPHINE PA'IS

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE.

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

402e Livraison. JUIN. Année 1875.

Avis. — Nous avons l'honneur de prévenir nos Abonnés, dont l'abonnement court depuis le commencement de l'année 1875, que nous attendrons jusqu'à la fin de juin pour disposer sur eux. Passé ce délai, nous disposerons sur eux d'une traite de 21 francs pour solde dudit abonnement, y compris les frais d'encaissement.

1er juin 1875. Dr QUESNEVILLE.

SOMMAIRE.

Pages

Avis ... 481

Les produits chimiques à l'Exposition universelle de Vienne; par M. E. Kopp (suite). — A. Couleurs minérales. — B. Matières colorantes d'origine organique ... 483

Comptes-rendus des mémoires publiés dans le Bulletin de la Société chimique de Berlin; par M. F. Reverdin ... 503

Recherches sur les produits de substitution des composés nitrés de la série grasse; par M. J. Tscherniak. — Sur la monoéthylène-dinaphtyldiamine ; par M. F. Reuter. — Dérivés nitrés et amidés de la benzanilidine; par MM. Engler et L. Volkhausen. — Action de l'acide nitreux sur le phénol ; par M. P. Weselsky. — Sur le nitrobutane tertiaire ; par M. J. Tscherniak. — Sur l'acide méthylnitrolique ; par M. J. Tscherniak. — Sur une modification cristallisée de l'aldéhyde bichlorée; par M. O. Jacobsen. — Sur un nouveau mode de formation de l'hydroxylamine ; par MM. Meyer et Locher. — Action des acides sur les dérivés de la série grasse ; par les mêmes ... 503

Sur la nature du chlorure de chaux et sa décomposition spontanée; par M. Charles Opt ... 511

Manière de découvrir la présence de l'acide nitreux et de l'acide nitrique dans l'eau; par M. H. Kommerer ... 522

Revue des méthodes d'analyse des produits industriels; par M. A.-Gabriel Pouchet ... 527

Essai des alliages employés pour caractères d'imprimerie, — Alliages pour métal blanc, métal d'Alger, etc., etc. ... 527

Observations sur l'analyse des matières azotées employées comme engrais; par M. Adolphe Bobierre ... 532

Note sur une nouvelle méthode de dosage par les liqueurs titrées; par M. F. Jean ... 536

Académie des sciences ... 539

SÉANCE DU 19 AVRIL. — Allocution de M. Fremy en faveur des victimes du *Zénith*. — Dépêche de M. Janssen sur l'éclipse de soleil qu'il a observée. — Sur la trombe

Pages

des Hayes, étudiée par M. Nossel; par M. Faye. — Chute de poussière sur une partie de la Suède et de la Norvége; par M. Daubrée. — Élection de M. Bouquet dans la section de géométrie, à la place de M. Bertrand. — Analyses de quatre échantillons authentiques de bronzes du Japon; par M. E. Maumené. — Sur le rôle exercé par les sels alcalins sur la végétation de la betterave et de la pomme de terre; par M. Pagnoul. — Sur les effets thérapeutiques de l'oxygène; par M. Tamin-Despalle. — Ouverture d'un pli cacheté de M. Woillez, etc., etc.......................... 539

Séance du 26 Avril. — Lettre de M. Faye sur les ascensions à grande hauteur. — Sur la reconnaissance de l'alcool ordinaire mélangé avec l'esprit de bois; par M. Berthelot. — Sur les résultats des expériences faites par la Commission de la maladie de la vigne, du département de l'Hérault, en 1874. — Traitement des vignes malades; par M. Marès, et, comme complément à cette communication, note sur l'emploi des sulfocarbonates alcalins de Berzélius contre le Phylloxera; par M. Dumas. — Les résultats obtenus, jugés par le *Messager du Midi*, et appréciés par le *Journal de l'agriculture* de M. Barral. — D'où provenait la chute de poussière qui s'est abattue sur la Suède et la Norvége. — L'ascension à grande hauteur du ballon le *Zénith*. Relation de M. Gaston Tissandier. — Mort de M. Ant. Schrœtter. Sa découverte du phosphore rouge. — Sur la précipitation de l'argent par le protoxyde d'uranium; par M. Isambert. — M. J. Vinot signale plusieurs erreurs du dernier *Annuaire du Bureau des longitudes*, etc., etc.......................... 547

Séance du 3 Mai. — Lettre de remerciements de S. M. Don Pedro. — Mme veuve Poncelet envoie 10,000 francs à l'Académie, qui les encaisse « avec respect. » — Rapport sur un appareil à titrer l'alcool des vins; par M. Thenard. — Sur la décomposition des corps gras neutres; par M. A. Bock (de Copenhague). — Sur un nouvel appareil pour la fabrication continue des superphosphates de chaux; par M. Thibault. — Lettre de M. Galle touchant la détermination de la parallaxe solaire par les observations de la planète Flore. — De l'action du fer sur la nutrition; par le docteur Rabuteau. — Sur la dernière ascension aérostatique de M. W. de Fonvielle. — Chute de météorites dans l'État de Jowa. — Sur la propriété décolorante de l'ozone; par M. Boillot, etc. 547

Séance du 10 Mai. — Envoi de diplômes de docteurs honoraires de l'Université de Leyde à MM. Milne-Edwards, Regnault, Des Cloizeaux. — M. le comte du Moncel présente, au nom de M. Duchemin, le dernier type de sa boussole circulaire et les rapports favorables du ministère de la marine sur son emploi reconnu aujourd'hui supérieur à l'ancienne boussole réglementaire. — Documents recueillis par la mission envoyée à Pékin pour observer le passage de Vénus. Rapport de M. Fleuriais. — Sur les effets toxiques de l'écorce de mancôme; par MM. Gallois et Hardy. — Emploi de la glycérine dans le traitement de la glycosurie; par M. Garnier, etc., etc. 550

L'attraction et la répulsion produites par le rayonnement; par M. Williams Crookes.......................... 552

Lettre de M. Osborn Reynolds, au sujet de ce mémoire.......................... 555

Sur l'acide vanillique; par M. Ferd. Tiemann.......................... 556

De l'acide saccharo-vanillique. Un nouveau glucoside; par MM. Ferd. Tiemann et Carl. Reimer.......................... 560

Dosage du tannin dans les vins.......................... 561

Comptes-rendus des progrès chimiques; par M. Alfred Naquet.......... 562

Recherches sur les relations qui lient entre elles les différentes matières colorantes de la garance et sur le rôle qu'elles jouent dans la teinture; par M. A. Rosenstiehl. 562

M. Dumas et l'Académie française.......................... 570

Méthode d'analyse des fromages; par M. A. Müller.......................... 571

Essai des étoffes colorées en rouge de Turquie; par M. A. Müller... 574

Publications nouvelles.......................... 575

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION DE VIENNE.

Par M. E. Kopp (1).

Traduit et complété par M. Nœlting, préparateur de chimie technologique à l'École polytechnigue de Zurich.

SECTION V (suite).

A. — Couleurs minérales.

Dans ce chapitre, nous traiterons non-seulement des couleurs minérales proprement dites, mais encore des couleurs métalliques et de bronze, ainsi que des laques, bien que ces dernières se préparent avec des matières d'origine végétale ou animale, car ces divers produits ont des emplois tout à fait analogues et sont en général préparés dans les mêmes fabriques.

Les couleurs minérales les plus importantes sont : la céruse, le blanc de zinc et l'outremer. Le blanc fixe ou de baryte, le bleu de Prusse, les couleurs de chrome (jaune, orange, rouge et vert), les verts et les bleus de cuivre, le cinabre, le smalt, le jaune de Cassel, l'ocre, etc., sont employés en quantités moins considérables, mais ils ont cependant une importance assez grande. La céruse est toujours préparée d'après les procédés usuels (procédés hollandais, allemand ou autrichien, anglais et français), dans lesquels on n'a réalisé aucun progrès considérable.

Cependant, on doit noter comme un progrès que la céruse est bien plus souvent qu'autrefois livrée au commerce déjà empâtée avec de l'huile, et que, dans les fabriques, au moyen d'appareils convenables (respirateurs, etc.), les ouvriers sont protégés le plus possible contre l'influence nuisible de la poussière.

L'exportation de la céruse d'Allemagne est estimée à 80,000 quintaux.

Le blanc de zinc, quoique couvrant moins bien que la céruse, a sur celle-ci l'avantage de n'être point vénéneux et de ne pas noircir sous l'influence de l'hydrogène sulfuré. La production et la consommation de cette couleur ont beaucoup augmenté pendant ces dernières années ; ce sont naturellement les pays producteurs du zinc, la Belgique, la France, l'Allemagne, l'Angleterre, qui le livrent surtout au commerce.

L'Allemagne seule consomme annuellement 250,000 quintaux de blanc de zinc. La fabrication du sulfate de baryte artificiel (blanc fixe), comme surrogat de la céruse, inaugurée par M. Kuhlmann, à Lille, a pris beaucoup d'extension et s'est étendue de la France à l'Angleterre, à l'Allemagne (où elle a son siége principalement à Cologne, Berlin, Schweinfurth et Mannheim), à la Belgique, et, en général, à tous les pays où existe la grande industrie chimique.

L'outremer, couleur bleue magnifique résistant aux alcalis, mais non aux acides, qui se trouve à l'état naturel sous forme d'un minéral très-rare, la lazulite, contient comme constituants principaux la silice, l'alumine (kaolin), la soude et le soufre. Sa préparation artificielle fut découverte, en 1828, simultanément, en France, par Guimet, et en Allemagne, par Gmelin.

Au début, la livre d'outremer coûtait 300 francs ; aujourd'hui, grâce à l'étendue et aux perfectionnements de la fabrication, qui s'est presque exclusivement restreinte aux pays d'origine, elle ne vaut guère plus que 1 franc. La production totale qui, en France, a son siége surtout à Lille, Dijon et Lyon ; en Allemagne, dans la Bavière, le Hanovre, la Hesse, la Prusse rhénane et la Saxe, peut être estimée à 150,000 quintaux, d'une valeur de 15 millions de francs.

L'Allemagne, qui possède les établissements les plus grands et les plus importants, en ex-

(1) Voir *Moniteur scientifique*, numéros de mars, avril, mai, juin, juillet août et décembre 1874, et numéros de février, avril et mai 1875.

porte annuellement en Autriche, en Russie, en Angleterre et en Amérique, 60,000 quintaux, dont 15,000 reviennent à la Bavière seule.

On distingue les outremers verts, bleus purs et bleus tirant un peu sur le violet. Ce dernier, qui est plus riche en silice que les autres, a vis-à-vis de ceux-ci l'avantage de mieux résister à la réaction acide de l'alun, et il peut, en conséquence, être employé au bleuissage du papier.

Comme nouveauté, un fabricant allemand avait exposé, à Vienne, de l'outremer violet, dont la préparation et la composition sont encore inconnues. Cette couleur trouvera sans doute des emplois variés dans l'impression sur tissus.

Beaucoup de fabriques avaient exposé des bleus de Prusse, se dégradant depuis le bleu cuivreux le plus foncé jusqu'au bleu de ciel le plus clair; un bleu d'acier fabriqué par M. Schattenmann, à Bouxwiller, en Alsace (Bas-Rhin), se distinguait surtout par son éclat et sa pureté vraiment remarquables. Les jaunes de chrome (en général chromates de plomb, mais aussi de zinc et de baryte) étaient représentés en grand nombre, dans toutes les nuances, du jaune pâle le plus clair au jaune citron le plus foncé, non moins que les oranges de chrome et les rouges à texture cristalline, ainsi que les couleurs vertes dites *cinabres verts*, etc., provenant de mélanges, en proportions variées, de jaune de chrome et de bleu de Prusse.

Un bleu de cuivre très-beau, formé par un hydrate de chlorure de cuivre basique, était exposé par M. Eichel, d'Eisenach.

Le cinabre rouge de mercure, préparé par voie sèche ou humide, ne le cède plus en rien au cinabre de Chine, longtemps préféré.

S'il est préparé par voie humide, on le rend plus résistant à l'air et à l'huile, et moins enclin à noircir à la lumière, par un traitement ultérieur avec de l'acide nitrique étendu. Les eaux-mères alcalines qu'on obtient dans ce procédé et qui contiennent des quantités notables de mercure à l'état de sulfure double sont utilisées pour régénérer ce métal.

Pour les autres couleurs minérales, nous n'avons à rapporter rien de nouveau.

Dans la fabrication des laques, on a fait des progrès marquants.

Pour la plupart, ce sont des combinaisons d'oxyde d'étain et d'alumine, avec des matières colorantes naturelles ou artificielles, plus ou moins oxydées et acidifiées.

Au lieu de l'alumine libre, on emploie souvent l'arséniate et l'arsénite de cette base; les laques deviennent par ce procédé, à la vérité, moins inoffensives, mais, en revanche, plus pures et plus brillantes.

Les laques aux couleurs d'aniline, préparées non-seulement par l'arsénite d'alumine, mais aussi par le tannin et d'autres substances organiques analogues, se distinguaient surtout par leur beauté.

Mentionnons encore les amidons teints aux couleurs d'aniline, bien qu'ils ne soient pas des laques proprement dites; ils ne se distinguent pas précisément par leur solidité, mais ils sont cependant beaucoup employés pour l'apprêt des étoffes.

B. — Matières colorantes naturelles d'origine organique.

Les matières colorantes naturelles d'origine organique appartiennent en partie au règne végétal, comme la garance, l'indigo, les bois de teinture, etc.; en partie au règne animal, comme la cochenille et le lacdye. Pour le plus grand nombre, elles proviennent des pays tropiques et sont importées en Europe, où on les emploie tantôt directement en teinture et en impression, ou bien on leur fait subir d'abord des traitements spéciaux pour les rendre propres à cet usage. Quelques-unes de ces matières, surtout celles qui ne résistent pas très-bien au soleil ou à l'eau de savon, ont été remplacées par les couleurs d'aniline qui, tout en étant plus pures et plus brillantes, sont souvent même à meilleur marché; cela a lieu principalement pour le safflor ou carthame, l'alkanna, le curcuma, quelques espèces de bois de teinture, et même, jusqu'à un certain point, pour la cochenille, le kermès et le lacdye.

La garance, remarquable par sa solidité, a trouvé une concurrence dangereuse dans l'alizarine artificielle, non moins solide. L'indigo et le cachou, au contraire, ont plutôt gagné que perdu en importance; mais il n'est nullement improbable que, dans un avenir plus ou moins prochain, une matière colorante bleue artificielle ne lui dispute le marché. La matière colo-

rante de l'indigo, l'indigotine et quelques-uns de ses dérivés, a déjà été reproduite artificiellement; mais on n'a réalisé cette synthèse que par des procédés détournés, si compliqués et si coûteux, qu'on ne peut pas songer jusqu'à ce jour à les appliquer industriellement. L'orcine et l'orcéine ont aussi été obtenues par synthèse; mais leur préparation n'est non plus encore devenue industrielle.

Pour ce qui est des principes colorants des bois de teinture, les chimistes sont pour ainsi dire sur le point de réaliser leur synthèse, et, d'un moment à l'autre, des procédés et des produits n'appartenant jusqu'à présent qu'au laboratoire pourront se faire une place dans l'industrie. Un avenir assez prochain, peut-être déjà la prochaine Exposition universelle, nous en montrera sans doute des exemples.

En traitant des principales matières colorantes naturelles, nous indiquerons les progrès les plus importants réalisés dans les dernières années à leur égard, ainsi que les résultats scientifiques obtenus par l'étude de leurs principes colorants.

1° *La garance et ses dérivés.*

Jusqu'à ces derniers temps, on n'avait réalisé de progrès marquants que dans les branches d'industrie ayant pour but le traitement de la garance, telles que la fabrication de la garancine, de la fleur de garance et des extraits plus ou moins purs, tandis que, dans la production de la matière première, dans la culture de la garance, on ne voyait nulle tendance à perfectionner les anciens procédés dans le but d'obtenir un rendement plus considérable et un produit plus riche en matière tinctoriale.

Bien au contraire, comme les racines se vendent au poids, les agriculteurs avaient à cœur d'augmenter le plus possible le poids de leur récolte, c'est-à-dire le bois de leur racine, et ne songeaient nullement à augmenter par des sélections méthodiques et des engrais appropriés la teneur en matière colorante, qui n'est que de 1 à 2 pour 100 environ.

Le développement admirable de l'industrie de l'alizarine artificielle, dont l'Exposition de Vienne faisait preuve, a enfin montré d'une façon irréfutable l'importance de cette nouvelle branche d'industrie fondée sur les nouvelles recherches de la science pure. Les producteurs de garance ont enfin ouvert les yeux et s'empressent de sortir de leur inertie; ils ont compris le danger qui menace soudainement cette industrie agricole, si antique et si importante, et dans les centres de la production garancière, en Alsace et à Avignon, on a institué des expériences rationnelles sur grande échelle pour essayer d'augmenter qualitativement et quantitativement le rendement de la racine de garance. On a compris enfin que ce n'est que de cette façon que l'industrie de la garance pourra soutenir à la longue la concurrence avec l'alizarine artificielle.

Dans un rapport présenté à la Société d'agriculture de Vaucluse, en février 1873, M. Ad. Rieu a signalé les dangers menaçant la culture de la garance, et, en même temps, il a indiqué nettement les moyens de les prévenir.

« Appliquer à la garance les découvertes les plus récentes de la science sur les conditions qui président au développement de l'organisme végétal.

« Créer de nombreuses expériences de chimie agricole ayant pour but d'augmenter soit le poids, soit la richesse en matière colorante de la racine.

« Les varier de cent façons différentes et dans les conditions les plus différentes d'engrais et de sol.

« Reprendre les études de physiologie végétale qu'avait commencées M. Vilmorin père, relatives à la sélection des graines.

« Rechercher par des engrais appropriés à abréger la période, trop longue, de leur séjour en terre.

« Encourager par tous les moyens possibles l'invention de machines simples et d'un maniement facile, pouvant arracher en un temps donné la plus grande quantité de racines; et favoriser la création d'une nouvelle industrie qui, par des associations, disposerait de moyens plus puissants et, munie d'outillages perfectionnés, pourrait offrir aux petits cultivateurs des conditions sensiblement économiques pour l'extraction de ses garances. »

Comprenant la justesse de ces remarques, la Société d'agriculture de Vaucluse et la Chambre

de commerce d'Avignon instituèrent une commission composée d'agriculteurs et d'industriels pour faire des recherches dans ce sens. Les résultats déjà obtenus sont fort intéressants, et il n'est point douteux que leur continuation ne fournisse bien des renseignements que les cultivateurs de garance pourront mettre à profit, et qui leur permettront de lutter encore longtemps contre l'alizarine artificielle.

Nous trouvons dans les *Bulletins* des deux Sociétés en question deux rapports de MM. A. Besse et A. Rieu (1), qui rendent compte des travaux exécutés et des faits observés depuis un an. Jusqu'ici, le côté agricole a seul été étudié. Plus que tout autre, il présente un champ d'investigations des plus vastes et susceptibles des plus heureux résultats, si les travaux en cours d'exécution sont couronnés de succès. L'industrie peut perfectionner, il est vrai, ses produits manufacturés, peut introduire des innovations dans ses procédés, créer de nouveaux débouchés aux dérivés de la garance, par la fabrication des extraits, par exemple; mais elle est inévitablement liée à l'achat de la matière première, et celle-ci ne permettra une baisse efficace dans les produits commerciaux que lorsque l'agriculture aura mis en œuvre tous les moyens d'action qu'offrent les progrès généraux accomplis dans le domaine des sciences durant ces dernières années.

Aussi les essais entrepris sont-ils de plusieurs ordres.

Les premiers ont pour but d'étudier la modification que la matière colorante de la garance subit sous l'influence de tels ou tels sels chimiques, c'est-à-dire jusqu'à quel point le principe colorant est lié à la vie et au développement de cette racine. Par suite, si ce principe peut être augmenté sous des influences déterminées, et, grâce à cette modification, conduire à l'établissement d'une formule rationnelle et intensive au plus haut degré.

Les seconds, au contraire, portent sur l'étude des graines, et des différences souvent énormes que présentent en teinture telles ou telles racines venues de tel ou tel semis. Une sélection faite avec toute la précision désirable sur diverses variétés de garance pourra-t-elle produire une nouvelle race très-riche en couleur et introduire dans la culture de cette racine les mêmes perfectionnements qui ont été apportés à la florissante industrie de la betterave sucrière?

Pour réaliser la première partie du programme ci-dessus, un champ a été divisé en parcelles de 1 are chacune, qui ont reçu différents mélanges salins assimilables, et dans lesquels dominaient telles ou telles substances, d'une action supposée plus énergique sur la végétation de cette plante.

Les plus fortes différences ont été remarquées après six mois de végétation. A cette époque, pour un même poids de racines, les différences extrêmes en teinture sont de 70 pour 100. Après neuf mois de végétation, dont six mois d'hiver, ces mêmes racines ne donnent plus qu'un écart maximum de 40 pour 100.

Les meilleures racines sont dues aux engrais chimiques, les plus faibles aux fumiers de ferme. Les sels azotés montrent une influence directe sur le principe colorant, tandis que les phosphates n'ont d'action marquée que sur la partie herbacée de la plante. Il est probable que ces données changeront encore avant la récolte, qui n'aura lieu qu'en 1874.

Pour étudier la relation existante entre le poids des racines et celui des engrais avec lesquels elles ont été nourries, il fut distribué par les soins d'une commission agricole deux qualités d'engrais chimiques à tous les propriétaires qui voulurent bien en faire l'essai. Les garances venues sur les sols traités par ces sels chimiques, comparées à celles de sols fumés avec des tourteaux ou des engrais pailleux de ferme seuls, ont constamment offert une différence bien marquée dans leur partie herbacée, toute en leur faveur.

Leur végétation s'est toujours montrée plus luxuriante et plus forte que les autres avoisinantes. Dans la prise des échantillons destinés aux essais de teinture, leurs racines ont presque toujours été trouvées le double des autres, et ces mêmes racines accusent le plus souvent un titre colorant plus élevé que celles venues sur fumier de ferme; de telle sorte que

---

(1) Voyez aussi la publication suivante : *Essais d'amélioration de la culture de la garance*, mémoire présenté à la chambre de commerce d'Avignon et à la Société d'agriculture de Vaucluse, le 20 janvier 1875, par MM. Auguste Besse et Alfred Rieu. — 128 pages in-8°. — Chez Chaillot, à Avignon. 1875.

si ces résultats se maintenaient jusqu'à la récolte, il pourrait se faire que le gain en matière colorante suffirait seul à compenser le surplus d'engrais ajoutés, et que le poids qui, certainement, sera augmenté, constituerait un bénéfice net.

Il y a donc là une voie féconde à suivre et qui promet d'heureux résultats. Il faut seulement regretter que ces essais n'aient pas été commencés plus tôt et le regretter d'autant plus que, par un emploi exagéré des tourteaux, emploi souvent exclusif, les terrains à garance de Vaucluse ont perdu des sels chimiques indispensables à la végétation et qui aujourd'hui se traduisent par des rendements ruineux pour le cultivateur.

En dehors de ces essais de cultures avec les engrais chimiques, la commission s'est proposé de constater si la matière colorante ne pouvait être modifiée sans porter atteinte à l'organisme de la plante, de tourner la difficulté par l'étude des graines et des différences parfois considérables que présentent les racines qui en proviennent.

Ces recherches devaient être entreprises dès le début, mais la difficulté de se procurer les diverses variétés de garances cultivées ou croissant spontanément en différents pays les ont retardées jusqu'à cette année. Actuellement, le nombre des graines est suffisant pour permettre une culture comparative, et, dans quelques mois, il sera possible d'enregistrer les premiers résultats.

Les racines qui proviendront de ces semis seront essayées entre elles, et lorsque les plus riches en substances tinctoriales auront été parfaitement reconnues, elles seront choisies pour former de nouvelles cultures qui se répéteront par semis et boutures jusqu'à ce qu'il soit bien constaté que toutes les racines offrent la même richesse en matières colorantes et possèdent un maximum invariable de matières colorantes.

Le chemin ouvert par M. Vilmorin père est si logique que des mécomptes ne sont pas à craindre. Les expériences si originales qu'il avait entreprises pour l'amélioration de la graine de la betterave ont été couronnées d'un si magnifique succès, qu'elles font espérer un semblable résultat pour la garance. Comme indice, ou plutôt comme preuve à l'appui, M. Rieu cite dans son rapport un semis juxtaposé de graines pur Palud et de graines Smyrne, dont les essais en teinture des racines qui en proviennent donnent depuis le commencement de la végétation une différence invariable de 20 pour 100 de colorant en plus en faveur des graines Smyrne.

L'avenir décidera si ces efforts seront oui ou non couronnés de succès (1). Toujours est-il qu'à présent, d'un côté, l'exportation de garance en France a considérablement diminué, et, d'un autre côté, le prix en est tombé tellement bas que la culture n'est plus rémunératrice. Le quintal de garance française ne vaut plus que 50 francs, et les racines hollandaises, vendues, en 1872, à 27-28 florins, sont tombées, en 1874, à 17 florins.

L'alizarine artificielle baisse, de son côté, de plus en plus. En 1870, elle se vendait 35 francs le kilogramme; au commencement de 1874, 12 fr. 50; maintenant on la trouve à 10 et même à 9 francs. La production des fabriques augmente de plus en plus. Meister Lucius et Brüning fabriquent, dit-on, 10,000 kilogrammes par mois; Gessert, 25,000, et Mannheim ferait, depuis 1874, jusqu'à 5,000 kilogrammes par jour. M. le docteur Bindschedler, de Bâle, a aussi pris rang, dans ces derniers temps, parmi les forts producteurs d'alizarine artificielle de qualité fort estimée et appréciée.

Aussi l'ensemencement de 1874 a-t-il été de $^2/_3$ inférieur à celui de l'année précédente, qui, lui-même, était déjà bien réduit. Par conséquent, en 1875-76, la garance manquera, atteindra des prix très-élevés et l'alizarine artificielle gagnera de plus en plus du terrain; et la lutte qui, jusqu'à présent, n'a eu lieu que dans un champ assez restreint, s'établira sur toute la ligne.

Pour nous rendre compte pourquoi cela n'a pas eu lieu dès le début, il sera utile de jeter un coup d'œil sur le développement de l'industrie garancière depuis 1862.

Tout homme versé dans l'industrie connaît les grandes difficultés que présente la fabrication des indiennes, c'est-à-dire des articles de coton illuminés aux couleurs de garance; ce sont ces difficultés mêmes qui, sans doute, ont contribué pour une large part à élever l'im-

(1) Dans le rapport de 1875, des résultats encourageants ont déjà été constatés.

pression des tissus au degré de perfection artistique et scientifique où elle est arrivée à présent.

Naturellement, on fut bientôt porté à essayer de remplacer les procédés compliqués ordinaires, imprimer et fixer les mordants, teindre, aviver, imprimer les couleurs d'enluminage, les fixer par vaporisage, etc., par des procédés plus simples consistant à imprimer et à fixer les matières colorantes de la garance au moyen de couleurs d'application sur tissus non mordancés.

A cet usage, on ne peut employer ni la garance ni ceux de ses dérivés qui contiennent encore la matière ligneuse.

Dès 1826, on avait essayé de fabriquer des extraits de garance (colorine, azale), mais leur emploi ne fut jamais général et ne dura que peu de temps, parce qu'ils étaient à la fois trop chers et trop impurs. Les couleurs vapeur obtenues directement étaient d'un aspect terne et peu brillant; il était absolument nécessaire de les soumettre à un avivage qui faisait beaucoup souffrir et détruisait même quelquefois les couleurs d'enluminage peu résistantes au savon.

Ce n'est qu'en 1862, à l'Exposition de Londres, qu'on fit un pas important pour atteindre le but qu'on se proposait.

La maison Schaaff et Lauth, de Strasbourg, avait exposé les matières colorantes retirées de la garance d'Alsace d'après la méthode de M. E. Kopp, la purpurine et l'alizarine verte.

La purpurine commerciale renfermant beaucoup de pseudopurpurine était bien une matière très-pure et très-applicable comme couleur-vapeur; mais elle se montrait bien inférieure à l'alizarine sous le rapport de la résistance au savon, et l'alizarine verte, quoique contenant de l'alizarine pure, ne pouvait, à cause d'un corps neutre noir qui lui adhérait, servir à l'impression comme couleur-vapeur, bien que ce corps ne gênât en rien les applications dans la teinture.

Peu de temps après, M. E. Kopp publia un procédé très-simple et peu coûteux pour retirer l'alizarine jaune chimiquement pure de l'alizarine verte au moyen d'un traitement au pétrole.

Le problème de la préparation des matières colorantes pures de la garance par des procédés peu coûteux et vraiment industriels pouvait donc être considéré comme résolu.

Les applications de ces couleurs pures à l'impression, où elles fournissaient des teintes fort belles et fort solides, ne se faisaient pas attendre, et l'Exposition de 1867 en faisait preuve.

Cependant, ces applications n'atteignirent jamais une grande étendue; la cause en était que les matières colorantes pures étaient livrées aux fabricants d'indiennes à des prix trop élevés et en quantités insuffisantes.

Les extraits de garance de Rochleder-Leitenberger, Pernod et Meissonnier, qui parurent peu de temps après ceux de Schaaff et Lauth, ne purent pas non plus remédier à ce dernier inconvénient.

Ces produits suffirent cependant pour permettre de faire des études préalables et des essais industriels sur grande échelle, pour surmonter les difficultés de cette nouvelle branche de l'impression sur tissus.

Lorsque l'alizarine artificielle parut, elle rencontra donc le champ tout préparé; les meilleures méthodes étaient trouvées, les difficultés surmontées, et, sur cette voie déjà aplanie, elle pouvait marcher rapidement et avec sûreté. Aussi s'est-elle emparée de cette spécialité des couleurs d'application sans résistance sensible de la part des extraits de garance.

D'un autre côté, les vrais articles garance, garancine et fleur de garance ont été jusqu'à présent peu touchés par l'alizarine artificielle.

Cependant, dans le domaine de la teinture en rouge d'Andrinople, le combat entre la garance et l'alizarine artificielle a déjà commencé, et on ne peut nier que celle-ci ne menace de supplanter sa rivale. Le prix de la garance et de ses dérivés a en conséquence déjà subi une baisse marquée, et plus leurs applications se restreindront, plus elles baisseront en prix, sans cependant disparaître du marché; car une industrie agricole aussi importante que celle de la garance ne se laisse pas complétement limiter ou augmenter selon les besoins du marché. Si, par une exploitation raisonnée et des perfectionnements appropriés, les agriculteurs arri-

vent à augmenter le rendement de leurs garancières, ce qui leur permettra de baisser le prix de la garance, les autres dérivés, la garancine, la fleur, etc., baisseront également de prix et ne céderont la place à l'alizarine que si celle-ci revient à aussi bon marché. Peut-être même la fabrication des extraits de garance prendra-t-elle sous ces conjonctures également un nouvel essor, et essaiera-t-elle de regagner du terrain sur son adversaire en livrant au commerce des produits se distinguant par leur beauté, leur pureté et leur bon marché.

Jusqu'à présent, d'ailleurs, l'alizarine artificielle ne peut pas encore remplacer les matières colorantes de la garance dans toutes ses applications, surtout, sans doute, parce que la purpurine, qui probablement joue un rôle dans la teinture en garance, y manque.

La découverte récente de la purpurine synthétique par M. de Lalande est une nouvelle victoire pour l'alizarine artificielle et doit faire sérieusement réfléchir ceux qui, jusqu'à présent, avaient trop de foi dans la supériorité de la garance.

Bien qu'à Vienne on n'ait pas exposé de pâtes d'alizarine naturelle, plusieurs sortes en ont été livrées au commerce dans ces derniers temps, et il est certain que, dans plusieurs fabriques de garancine, on fait des efforts sérieux pour extraire l'alizarine de la garancine au moyen de pétrole, d'après le procédé indiqué par M. E. Kopp pour retirer l'alizarine jaune de l'alizarine verte.

Quel que soit le résultat final de tous ces efforts, le fabricant d'alizarine artificielle sera stimulé par là à rechercher une matière première abondante, à bon marché et la plus pure possible, à perfectionner ses méthodes pour augmenter le rendement et la beauté du produit, et à livrer au commerce des produits d'une grande beauté et appropriés aux applications les plus diverses; toujours est-il que la teinture et l'impression ne pourront que profiter de cette lutte engagée entre la garance et l'alizarine. Nous ne doutons point que déjà la prochaine Exposition internationale nous en donnera des preuves.

PRÉPARATION DES DÉRIVÉS DE LA GARANCE.

Pour ce qui concerne la préparation des différents dérivés de la garance, garancine, fleur, garanceux, etc., nous renvoyons aux traités de chimie industrielle; nous ne parlerons que des progrès réalisés dans ces industries dans ces dernières années.

Deux nouvelles espèces de garance ont paru sur le marché, celle de Montévidéo et celle des Indes-Orientales, appelée aussi *munjest*.

D'après des expériences de M. Weill, la garance de Montévidéo serait fort riche et comparable à la meilleure garance d'Avignon; elle renfermerait surtout de l'alizarine; les rouges qu'elle produit sur coton mordancé à l'alumine seraient d'une vivacité et d'une beauté remarquables.

La garance des Indes-Orientales ou munjest a été étudiée par Stenhouse, qui y a trouvé de la purpurine et une autre matière qu'il appelle munjestine et qui se distingue de l'alizarine par sa solubilité dans l'eau chaude et par la propriété de former avec l'alumine une belle laque rouge claire, soluble dans la soude caustique en cramoisi. Stenhouse lui attribue la formule $C^{16}H^{12}O^{6}$, qui doit peut-être être changée en $C^{14}H^{8}O^{5}$; le pouvoir colorant du munjest est bien inférieur à celui de la garance.

Dans la fabrication de la garancine, il est de la plus haute importance de bien laver pour éloigner toute trace d'acide sulfurique, si l'on veut obtenir un produit de bonne qualité et teignant bien. Comme le ligneux retient opiniâtrement de l'acide, qu'il est très-difficile d'éliminer par des lavages à l'eau, on ajoute généralement, en pulvérisant la masse, une quantité déterminée de carbonate de soude ou de chaux pour neutraliser les derniers restes d'acide. La neutralisation se fait surtout lorsqu'on délaie la garancine dans l'eau tiède pour préparer le bain de teinture. Elle demande cependant, surtout lorsqu'on y emploie de la craie, un certain temps et une température assez élevée. Les étoffes mordancées sont introduites dans le bain de teinture à une température encore relativement basse, et se trouvent alors en présence d'une garancine tant soit peu acide; cela explique une différence dans les nuances obtenues de cette façon avec celles obtenues au moyen de la garance ou de la fleur; les rouges tirent toujours plutôt vers l'orange et les violets sont moins purs. Pour arriver à une neutralisation complète, MM. Dollfus-Mieg et Comp. ont proposé de laisser

séjourner la garancine dans une atmosphère saturée d'ammoniaque jusqu'à ce que celle-ci soit en excès et tout l'acide sulfurique converti en sulfate d'ammoniaque.

L'ammoniaque en excès s'évapore pendant qu'on sèche et pulvérise le produit. Cette garancine, modifiée, donne à la teinture non-seulement des violets et des roses plus beaux que la garancine ordinaire, mais les teintes sont encore plus saturées et plus solides. Il paraît que cette méthode de neutraliser la garancine a déjà été employée auparavant, entre autres par Pincoff, dans la fabrication de son alizarine commerciale, et par Schaaff et Lauth, dans la fabrication de leurs extraits de garance.

Les garances d'Avignon contiennent des quantités assez notables de chaux qui est contenue dans les racines à l'état d'oxalate. Dans la fabrication de la garancine, l'acide oxalique reste dans les eaux de lavage, qu'on laisse en général écouler. Pour innocenter celles-ci, qui, en outre, contiennent beaucoup d'acide sulfurique, de sulfate de chaux, de substances pectiques et un peu de matière colorante, et pour en retirer en même temps l'acide oxalique, M. Pernod a proposé le procédé suivant :

Les eaux de lavage, colorées en jaune, sont reçues dans de grands bassins et neutralisées avec de la chaux hydratée qui y provoque un précipité violet clair.

Après quelques heures, on laisse écouler les eaux-mères et on lave le précipité plusieurs fois avec des eaux de lavage de garancine peu acides, puis on le laisse égoutter sur des filtres de laine. Il contient surtout du sulfate et de l'oxalate de chaux avec un peu de matière colorante ; on le traite alors à chaud avec assez d'acide sulfurique pour décomposer l'oxalate de chaux. Après refroidissement, on filtre et on exprime bien le sulfate de chaux. Les liquides qui contiennent l'acide oxalique sont évaporés dans des vases en plomb et fournissent par le refroidissement de l'acide oxalique brut qui est purifié par cristallisation. Le sulfate de chaux contient encore les matières colorantes ; pour les en séparer, on lave le précipité avec des eaux de garancine très-faiblement acides jusqu'à ce que presque tout le sulfate de chaux soit dissous ; puis on le lave encore avec un peu d'eau pure, on l'exprime, on le sèche et on le pulvérise.

Il se comporte à la teinture à peu près comme la garance ; seulement, il fournit des nuances plus belles et plus pures résistant parfaitement au savon.

Pour la fabrication des extraits de garance, on a proposé un assez grand nombre de procédés ; mais quelques-uns sont de nature si peu pratique qu'ils ne méritent presque pas d'être mentionnés ; tel est, par exemple, celui qui consiste à traiter la garance ou la garancine par l'acide sulfurique jusqu'à ce que tout le ligneux soit converti en sucre et dextrine (à quoi l'on n'arrive jamais, ainsi que le prouve la fabrication du charbon sulfurique), ou celui de Paraf, de dissoudre la cellulose par l'ammoniure de cuivre ou cuprure d'ammonium (pour obtenir 1 kilogramme d'extrait de garance, il faudrait employer au moins 90 kilogrammes de cuivre) ; ou l'ancien procédé, préconisé de nouveau dans ces derniers temps, qui consiste à extraire de la garance les matières colorantes au moyen de sels d'alumine et à décomposer ultérieurement les laques ainsi formées (procédé trop cher et ne donnant qu'un rendement insuffisant) ; ou enfin le procédé également ancien et renouvelé en 1865 par Wallace Young, de traiter la garancine par l'alcool ou l'esprit de bois, qui fournit un extrait non-seulement fort cher, mais encore impur et acide.

Le procédé le plus ancien et on peut presque dire le seul qui permette de préparer au moyen de la garance de l'alizarine chimiquement pure, est celui qui fut proposé en 1861 par M. E. Kopp pour convertir l'alizarine verte en alizarine jaune. L'alizarine verte, desséchée, est traitée à chaud jusqu'à épuisement par du pétrole, de l'huile de schiste, ou, en général, par des hydrocarbures quelconques dont le point d'ébullition est situé vers 150 degrés. Les liqueurs décantées, colorées en brun, mais limpides, laissent déposer en se refroidissant une partie de l'alizarine à l'état cristallisé. Dès que la température est tombée au-dessous de 100 degrés, on ajoute une solution étendue de soude caustique et on agite bien le tout. L'alcali s'empare de toute l'alizarine et prend une magnifique coloration violette, et le pétrole surnage tout à fait incolore ; on le décante et on l'emploie tout de suite pour une autre extraction. La liqueur alcaline, entièrement transparente, quoique colorée d'une manière très-intense, saturée par un acide (HCl ou H^2SO^4), laisse déposer l'alizarine en flocons épais qu'on

n'a qu'à recueillir sur un filtre, laver avec de l'eau et laisser égoutter pour avoir une pâte d'alizarine très-pure.

Le principe sur lequel repose ce procédé si simple et si peu coûteux a depuis trouvé de nombreuses applications. Une foule de corps basiques ou acides se dissolvent dans les hydrocarbures et se laissent facilement séparer de cette façon d'autres corps, surtout de la cellulose. Les acides sont ensuite retirés au pétrole en agitant avec un alcali ; les corps basiques, les alcaloïdes, en agitant avec un acide, ce qui facilite beaucoup leur préparation à l'état de pureté.

Le procédé de M. E. Kopp fut employé peu après (en 1868, par Clavel, par exemple), à l'extraction des matières colorantes de la garance, de la garancine, de la fleur de garance, et même il a été breveté pour ces usages.

Cependant, il est évident que, de cette manière, on n'obtient point de matières colorantes pures, mais des mélanges d'alizarine et de purpurine avec beaucoup de matières grasses et résineuses, et que de pareils extraits, pour être applicables à l'impression, ont besoin d'une purification ultérieure, telle que lavage à la ligroïne ou à l'alcool, pour éloigner les matières grasses et résineuses, etc.

On obtient des extraits bien plus purs, on peut dire les matières colorantes mêmes, en traitant la garance ou ses dérivés (garancine ou fleur de garance) avec de l'eau bouillante pure ou légèrement acide. Sans addition d'un peu d'acide, avant ou pendant ce traitement, toutes les matières colorantes utilisables ne se laissent pas extraire.

D'après les belles observations de MM. Plessy et Schützenberger, la purpurine est assez soluble dans l'eau chaude, l'alizarine presque point.

Cependant, la solubilité de cette dernière augmente très-rapidement avec la température.

Ainsi, 100 parties d'eau	dissolvent,	à 100	degrés,	0.034	parties d'alizarine.
—	—	à 150	—	0.053	—
—	—	à 200	—	0.820	—
—	—	à 225	—	1.700	—
—	—	à 250	—	3.160	—

L'extrait de garance de Pernod, qui, avant l'apparition de l'alizarine artificielle, a été assez employé pendant quelques années pour l'impression, se préparait, d'après la publication de Pernod, de 1866, en épuisant la racine de garance lavée et broyée ensuite d'abord par l'eau froide, puis par l'eau bouillante, précipitant la matière colorante par addition d'un acide, recueillant et lavant le précipité ; ou bien on précipitait par le chlorure de calcium la matière colorante à l'état de laque, qui était employée ensuite directement ou bien décomposée par un acide, en général l'acide chlorhydrique.

Dans la pratique, paraît-il, M. Pernod a tout simplement préparé son extrait en épuisant la garancine par de l'eau bouillante contenant $^1/_{250}$ d'acide sulfurique.

E. Kopp avait déjà indiqué, deux ans auparavant, un procédé tout à fait semblable pour préparer des extraits au moyen des résidus provenant du traitement de la garance à l'acide sulfureux.

L'extrait de Leitenberg, également employé dans l'industrie, était préparé d'après une méthode déjà plus rationnelle.

En épuisant la garance moulue par l'eau à 30 ou 35 degrés, précipitant les solutions par l'eau de baryte ou de chaux, et décomposant la laque par l'acide chlorhydrique, on obtenait d'abord la purpurine, qui était purifiée par dissolution dans l'esprit de bois bouillant.

Les résidus étaient épuisés ensuite par l'eau bouillante avec l'aide de vapeur surchauffée dans des appareils semblables à ceux où l'on traite les bois de teinture ; l'alizarine passe alors en solution. Pour l'obtenir en pâte, on peut la traiter comme la purpurine.

D'après un brevet de Leitenberg, la garance, préalablement privée de purpurine et desséchée, serait épuisée par l'esprit de bois bouillant ; les solutions ainsi obtenues seraient lentement versées dans l'eau froide et abandonneraient alors l'alizarine sous forme d'hydrate floconneux et peu soluble.

Ce procédé est coûteux et fournit une alizarine dont la pureté laisse à désirer.

Le procédé proposé par Bonsfield, à Brixton, en 1869, d'extraire la garance par l'eau à 150 degrés, procédé breveté de nouveau en France par S. Rieu, est bien préférable.

La garance lavée (fleur) ou bien la garancine, déposée dans un panier à mailles fines de fil de fer, est placée dans une chaudière presque complétement remplie d'eau, qui, ensuite, est portée directement ou à l'aide de vapeur surchauffée à une température de 150 à 160 degrés. Au bout de vingt ou trente minutes, on laisse écouler avec précaution le liquide par un robinet devant lequel est adaptée à l'intérieur une plaque en feutre servant de filtre, et on répète cette opération jusqu'à ce que la garance ou garancine soit complétement épuisée.

Le liquide qui, en sortant, développe des torrents de vapeur et dont la température tombe subitement de 150 à 100 degrés, laisse en refroidissant déposer des flocons de couleur orangée qui renferment surtout de l'alizarine et de la purpurine, et qui, recueillis sur un filtre, forment une pâte très-applicable dans l'impression.

Les eaux-mères sont employées, au lieu d'eau pure, à l'extraction de nouvelles quantités de garance.

Il est probable que l'extrait de Meissonier, qui a trouvé un grand emploi dans l'impression, a été préparé par un procédé semblable, peut-être en employant, au lieu de garance, de la garancine ou un extrait impur.

Meissonier avait exposé à Vienne non-seulement de fort beaux extraits, mais aussi de l'alizarine cristallisée et surtout de la purpurine en cristaux magnifiques.

Il ne faut point oublier que les extraits de garance, même quand ils sont exempts de matières grasses ou résineuses et assez purs pour être directement employés à l'impression, ne contiennent pas seulement de l'alizarine et de la purpurine, mais encore quelques autres matières colorantes plus ou moins congénères de l'alizarine, et donnant avec les mordants des teintes plus ou moins belles et solides.

Pour ce qui concerne les applications des divers dérivés de la garance, elles sont aujourd'hui en général les suivantes :

Dans la teinture de la laine, on emploie pour les étoffes ordinaires, mais qu'on veut teindre solidement, la garance ; pour les étoffes plus fines, la garancine ou même les extraits de garance. Ces derniers sont cependant maintenant, en général, remplacés par l'alizarine artificielle.

Dans la teinture de la soie, rarement la garance ; en général la garancine ; et pour les articles fins, les extraits ou l'alizarine artificielle.

Dans la teinture du coton, la garancine ou la fleur ; pour quelques spécialités, comme lilas sur lilas, encore la garance même.

Dans la teinture en rouge d'Andrinople, où autrefois la garance de Smyrne était surtout employée, la garancine a pris le dessus ; mais, dans les derniers temps, le rang lui est vivement disputé par l'alizarine artificielle.

Pour l'impression topique avec les couleurs dites vapeur sur indienne chaîne coton, l'alizarine artificielle a déjà presque complétement remplacé les extraits.

La possibilité de se procurer les matières colorantes de la garance à l'état de pureté a permis aux fabricants de fournir, à la place des articles aux couleurs d'aniline, très-beaux, à la vérité, mais très-fugaces, des articles presque aussi beaux, mais solides, et résistant bien à la lumière et au savon, ainsi que la mode actuelle le réclame.

Dans la garance, ou plutôt ses dérivés, la garancine et l'alizarine, le cachou, le noir d'aniline et le vert Guignet, le bleu d'outremer et le gris de charbon fixés à l'albumine, on a un choix de couleurs avec lesquelles des dessinateurs et des coloristes habiles et de bon goût peuvent produire des dessins très-beaux et très-variés.

La garance est cultivée surtout en France (près d'Avignon), en Hollande, en Allemagne (Silésie et Palatinat), en Alsace, en Italie (près de Naples), en Espagne, en Russie (où l'on récolte des racines très-riches en matières colorantes), et en Turquie, près de Smyrne.

Le commerce de la garance, en France, est estimé à 30 millions de francs par an. La valeur de celle qui est produite dans les autres pays peut s'estimer à peu près à la même hauteur, de sorte que la production annuelle s'élèverait à 60 millions de francs.

Ces chiffres sont éloquents; ils montrent la gravité de la question posée à la culture et à l'industrie de la garance par la découverte de l'alizarine artificielle.

La garance et ses dérivés n'étaient que faiblement représentés à Vienne.

Les exposants étaient, pour

L'**Allemagne** : HUGUENEL, de Breslau. — Garance. Production de 11,000 quintaux de garance et de 5,600 quintaux de bois de teinture, d'une valeur de 200,000 thalers (750,000 francs).

VOIGT et HAVELAND, à Breslau. — Garance et garancine. Emploient annuellement 6,000 quintaux de racines.

SCHAAF et LAUTH, à Strasbourg (Alsace). — Garance, garancine, purpurine, alizarine verte et jaune, extraits de garance et laques magnifiques. L'alizarine et la purpurine étaient préparées d'après le procédé de M. E. Kopp.

Production annuelle d'environ 2,440 quintaux, d'une valeur de 75,000 thalers. 23 ouvriers, chaudière à vapeur pour l'extraction et machine à vapeur de 8 chevaux.

La **France** : VERDET, à Avignon. — Garance, garancine, fleur.

THOMAS FRÈRES, à Avignon. — Garance, garancine et alizarine artificielle.

MEISSONNIER, à Paris. — Extraits de garance, alizarine et purpurine cristallisées.

La **Russie** : LEPESCHKINE, à Moscou. — Garance, garancine.

ANANOFF, à Vardsickh (gouvernement de Kontaïs). — Garance, garancine.

L'**Espagne** : RAMON MOUROIG, à Barcelone. — Garancine et pincoffine.

La **Perse** avait exposé quelques échantillons de racines de garance fort belles.

Considérations théoriques sur les matières colorantes de la garance et quelques autres substances qui s'y rattachent étroitement.

La garance est un produit commercial des plus courants, dont des millions de kilogrammes paraissent tous les ans sur le marché; et, en vertu de ses précieuses propriétés colorantes, elle a appelé de bonne heure sur elle l'attention des chimistes et donné lieu à un nombre de travaux très-considérable. Cependant, ce n'est que depuis quelques années, grâce aux recherches de Græbe et Liebermann, qu'on connaît la vraie formule des principales matières colorantes qu'elle renferme, et même aujourd'hui, on n'est pas encore tout à fait fixé sur l'état dans lequel elles se rencontrent dans la racine fraîche.

Pour les détails de l'historique de la garance, nous renvoyons au *Traité des matières colorantes* de M. Schützenberger et au Mémoire de MM. Græbe et Liebermann; nous nous contenterons ici de le résumer à grands traits.

Zenneck fut le premier qui, en 1828, émit l'opinion que l'alizarine dans la garance était combinée à du sucre ou à une substance analogue. Decaisne, à la suite d'une étude microscopique, fut d'avis que l'alizarine ne préexistait pas en nature dans la racine fraîche de garance, mais se formait par oxydation, sous l'influence de l'air, aux dépens d'une autre substance plus soluble. Schunck, en 1847, isola de la racine de garance une combinaison qu'il appela *rubiane*, laquelle, sous l'influence des acides, des alcalis ou d'un ferment contenu, se dédouble déjà de la racine en sucre et alizarine, et fournit en outre, en petites quantités, quelques autres matières colorantes cristallisées et résineuses qu'il appela rubianine, rubirétine, vérantine, rubiadine, rubiagine, rubiacine, etc.

Le rubian est donc évidemment un mélange de plusieurs glucosides. Rochleder fut le premier qui parvint à préparer à l'état pur et cristallisé le glycoside de l'alizarine; il l'appela acide rubérythrique et lui attribua la formule $C^{72}H^{40}O^{20}$ ($C = 6, O = 8$), et, plus tard, $C^{56}H^{31}O^{31}$; Græbe et Liebermann proposent la formule $C^{26}H^{28}O^{14}$ ($C = 12, O = 16$), qui concorde suffisamment avec les analyses de Rochleder et explique très-bien sa décomposition en alizarine et sucre :

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}\left\{\begin{matrix} OC^{6}H^{6}(OH)^{5} \\ OC^{6}H^{6}(OH)^{5} \end{matrix}\right\}}_{\text{Acide rubérythrique.}} + 2H^{2}O = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right\}}_{\text{Alizarine.}} + \underbrace{2C^{6}H^{6}(OH)^{6}}_{\text{Sucre.}}.$$

Dans la garance traitée par les acides minéraux, Rochleder trouva, en outre de l'alizarine

et de la purpurine, encore quelques autres substances cristallisées, jaunes, mais en quantités très-minimes; l'isalizarine $C^{14}H^8O^4$, un corps ressemblant beaucoup à l'isalizarine qui a pour formule $C^{15}H^{10}O^4$; l'hydrializarine $C^{28}H^{18}O^8$; enfin, une quatrième substance homologue de la précédente $C^{29}H^{20}O^8$.

Une découverte importante relative aux glucosides de la garance fut faite, en 1860, par M. E. Kopp; il trouva que le glucoside de l'alizarine se montre, à l'égard de l'acide sulfureux, bien plus résistant que celui de la purpurine. Celui-ci, chauffé avec l'acide sulfureux à 50 ou 60 degrés, se décompose en purpurine et sucre, tandis que celui de l'alizarine n'est décomposé qu'à 100 degrés et exige même une ébullition prolongée. Comme nous l'avons déjà remarqué, ce procédé est devenu industriel.

L'alizarine obtenue par ce procédé, l'alizarine verte, n'est pas pure; mais il est facile d'obtenir au moyen de celle-ci de l'alizarine presque chimiquement pure et ne contenant qu'un peu de purpurine par l'extraction au pétrole décrite plus haut.

Dans le résidu restent alors quelques matières colorantes non étudiées, la chlorogénine, etc, qui, sans doute, se rapprochent de celles de Schunck.

La purpurine commerciale obtenue par le procédé Kopp a été étudiée par MM. Schützenberger et Schiffert; ils y ont trouvé quatre corps distincts, la purpurine $C^{14}H^8O^5$, la pseudopurpurine $C^{14}H^8O^6$, une matière jaune, isomère de l'alizarine, appelée plus tard xanthopurpurine par M. Rosenstiehl, et une matière orange, l'hydrate de purpurine $C^{14}H^{10}O^6$.

Dans l'alizarine artificielle se trouvent l'alizarine, la monoxyanthraquinone $C^{14}H^8O^3$, l'isopurpurine et l'anthrapurpurine $C^{14}H^8O^5$; enfin, un corps de composition douteuse, l'acide anthraflavique.

A ces matières se rattachent quelques corps obtenus par synthèse, l'anthraflavone, l'anthrachrysone, l'érythroxyanthraquinone, la quinizarine, l'acide rufigallique, la rufiopine; enfin, deux acides naturels, l'acide chrysophanique et l'acide frangulique.

Tous ces corps ont pour substance mère l'anthracène et l'anthraquinone; la plupart ont été obtenus au moyen de ces corps mêmes ou bien on a réussi à les transformer les uns dans les autres; leurs relations sont donc parfaitement connues, et ce groupe de matières colorantes qui, il y a sept ans, était encore un des plus obscurs, est maintenant un des mieux étudiés.

Nous donnerons d'abord quelques détails sur les propriétés caractéristiques de ces différents corps au point de vue chimique et tinctorial, pour passer ensuite à la constitution de l'anthracène, de l'anthraquinone et des diverses matières colorantes.

Anthraquinone $C^{14}H^8O^2$. — L'anthraquinone se présente, lorsqu'elle a été sublimée, en général, sous forme de belles aiguilles jaunes, quelquefois en prismes épais, jaunes dorés. Sa couleur est assez variable; précipitée par l'eau de sa solution dans l'acide sulfurique, elle est presque blanche. MM. Schützenberger et Auerbach ont obtenu des anthraquinones rouges qu'ils considèrent comme isomères de l'ordinaire; il est probable que la coloration provient de traces de matières étrangères.

L'anthraquinone fond à 273 degrés et sublime facilement. Elle se dissout peu dans l'éther et la benzine; dans cette dernière, plus facilement à chaud qu'à froid.

Elle se prépare en oxydant l'anthracène par l'acide chromique, le chromate de potasse et l'acide sulfurique, ou par l'acide nitrique de 1.2 (1).

En traitant l'anthraquinone en solution alcaline par la poussière de zinc, à froid, ou mieux, en chauffant un peu, on obtient une belle coloration rouge cerise.

On a cru qu'il se formait dans cette réaction l'anthrahydroquinone ou l'anthraquinhydrone, par analogie avec la quinone ordinaire; mais comme il est démontré maintenant que la quinone et l'anthraquinone ont des constitutions tout à fait différentes, cette supposition n'a plus de fondement.

La potasse alcoolique, par une action prolongée, convertit l'anthraquinone en partie en alizarine; la réaction se fait mieux si l'on ajoute du sous-chlorure d'étain.

---

(1) Elle a également été obtenue par la réaction du chlorure de phtalyle sur la benzine. (PICCARD.)

La potasse fondante la convertit en acide benzoïque. Si l'on ajoute de l'éthylate de soude, on obtient de l'alizarine.

Le pentachlorure de phosphore à 190-200 degrés fournit de l'anthracène trichloré. La poussière de zinc la convertit en anthracène.

Monoxyanthraquinone $C^{14}H^{8}O^{3}$. — Il y a deux corps isomères correspondant à cette formule, l'oxyanthraquinone et l'érythroxyanthraquinone.

L'*oxyanthraquinone* cristallise dans l'alcool en aiguilles ou en lames de couleur jaune de soufre ; elle fond à 268-271 degrés et sublime en lamelles jaunes. A chaud, elle ne se dissout pas plus facilement dans l'alcool qu'à froid.

Avec la baryte, la chaux, l'ammoniaque, la potasse, etc., elle forme des sels facilement solubles, dont les solutions sont rouge jaunâtre.

En solution aqueuse, elle décompose le carbonate de baryte.

Elle se dissout dans l'alcool, l'éther et l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge jaunâtre.

Le spectre d'absorption de sa solution, dans un alcali ou dans l'acide sulfurique, ne présente point de bandes.

Elle ne teint point les étoffes mordancées en alumine ou en fer.

Elle a été préparée :

1° Par l'action de la potasse à une température pas trop élevée sur l'acide anthraquimonosulfurique ou monosulfanthraquinonique (Græbe et Liebermann) ;

2° Par l'action de la potasse sur la monobromanthraquinone (Græbe et Liebermann) ;

3° Par l'action de l'anhydride phtalique et de l'acide sulfurique sur le phénol, l'anisol et les acides salicylique, anisique, paroxybenzoïque, phénylsulfureux, phényldisulfureux et l'oxysulfobenzide, à côté de son isomère (Bæyer et Caro).

La potasse fondante la convertit en alizarine.

Elle a été trouvée dans l'alizarine artificielle par Græbe et Liebermann.

L'*éthryoxyanthraquinone* cristallise de l'alcool en aiguilles jaune citron, enchevêtrées ; elle fond à 173-180 degrés et commence à sublimer en longues aiguilles rouge orangé dès 150 degrés. A chaud, elle est plus soluble dans l'alcool qu'à froid.

Dans la potasse étendue, elle se dissout facilement avec une coloration jaune orangé.

Dans l'ammoniaque étendue, elle est presque insoluble ; dans l'ammoniaque concentrée, elle se dissout très-peu avec une coloration rouge.

Avec la baryte ou la chaux, elle donne une laque rouge foncé presque insoluble dans l'eau, qui est décomposée par l'acide carbonique. Elle ne décompose pas le carbonate de baryte.

Dans l'alcool et l'éther, elle se dissout en jaune ; dans l'acide sulfurique concentré, en rouge orange.

Le spectre d'absorption de sa solution alcaline n'offre rien de remarquable, celui de sa solution dans l'acide sulfurique présente une bande.

Elle ne teint point les étoffes mordancées en alumine ou fer.

Elle prend naissance à côté de son isomère et en plus grande quantité dans l'action de l'anhydride phtalique sur le phénol et les autres substances citées plus haut.

La potasse fondante la convertit également en alizarine, mais moins facilement que son isomère.

L'*acide anthraflavique* a été signalé pour la première fois dans l'alizarine artificielle par M. Schunk. La description qu'il en donne concorde en tous points avec l'oxyanthraquinone ; seulement les solutions de ses sels alcalins sont rouges, tandis que celles de l'oxyanthraquinone sont jaunes. La potasse fondante le convertit en alizarine, la poussière de zinc en anthracène.

Schunk lui attribue la formule $C^{15}H^{10}O^{4}$, que ses relations avec l'alizarine et l'anthracène rendent déjà *a priori* fort improbable.

Sans doute Schunk n'a eu entre les mains que l'oxyanthraquinone, car la différence dans la coloration des solutions salines peut provenir de traces de matières étrangères.

M. Perkin décrivit plus tard un acide anthraflavique isomère de l'alizarine $C^{14}H^{8}O^{4}$, dans

lequel 2 atomes d'hydrogène sont remplaçables par de l'acétyle et du benzoyle, comme pour l'alizarine, et qui, par fusion avec la potasse, se convertit en alizarine.

M. Auerbach réussit également à isoler un acide anthraflavique dont l'analyse le conduisit à la formule $C^{14}H^{8}O^{4}$.

M. Liebermann, de son côté, travaillant sur une matière première provenant, comme celle d'Auerbach, de l'établissement de M. Gessert, isola un corps offrant toutes les propriétés de l'acide anthraflavique; mais l'analyse de ce corps, de son sel de baryte et d'un dérivé acétylé le conduisirent à la formule de la monoxyanthraquinone, dont le produit en question possède d'ailleurs toutes les propriétés caractéristiques.

La question est donc encore pendante; cependant l'opinion de M. Liebermann nous paraît offrir le plus de vraisemblance.

Sauf la coloration des solutions salines, les propriétés de l'acide anthraflavique sont les mêmes que celles de l'oxyanthraquinone. (Auerbach, *Das Anthracen und seine Derivate*, p. 67. — Perkin, *Berichte*, t. V, p. 996. 1872. — Liebermann, *Berichte*, t. V, p. 868.)

Dioxyanthraquinones $C^{14}H^{8}O^{4}$.

Plusieurs corps correspondent à cette formule.

1. L'*alizarine*, sublimée ou cristallisée dans l'alcool ou la benzine, se présente en aiguilles brillantes de couleur orange. Elle fond à 215 degrés (1) et se sublime entre 215 et 240 degrés. Elle est presque insoluble dans l'eau froide, un peu plus soluble à chaud, peu dans l'alcool à froid, plus facilement à chaud, facilement dans les hydrocarbures de goudron, l'esprit de bois, l'acétone, la glycérine et l'acide acétique. Ses solutions alcalines sont d'une belle couleur bleue violette. Elle teint les mordants d'alumine en rouge et en rose, les mordants de fer en noir et en violet.

Elle a été préparée synthétiquement :

1° En fondant avec la potasse ou la soude l'anthraquinone bibromée ou bichlorée, l'oxyanthraquinone, l'érythroxyanthraquinone, l'acide anthraquinobisulfurique ou bisulfanthraquinonique;

2° En faisant réagir l'anhydride phtalique sur la pyrocatéchine, le guajacol (et l'acide pyrocatéchique).

L'acide nitrique oxyde l'alizarine à l'état d'acide phtalique, la poussière de zinc la réduit en anthracène, le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, ou l'acide arsénique, la convertissent en purpurine.

2. La *xanthopurpurine* de Rosenstiehl, matière jaune de Schützenberger et Schiffert, se sublime en aiguilles dont la couleur jaune orangé se confond avec celle de l'alizarine pure; l'alcool, l'acide acétique, la benzine, la dissolvent facilement; l'eau la précipite de sa solution alcoolique sous forme d'une gelée transparente qui se concrète peu à peu en flocons plus denses.

Les alcalis la dissolvent avec une belle couleur rouge; ses combinaisons calcaires et barytiques se dissolvent un peu dans l'eau bouillante qu'elles colorent en orangé rouge. La solution aqueuse d'alun la dissout à l'ébullition et elle s'en sépare presque totalement par le refroidissement. Elle ne teint pas les mordants d'alumine et de fer. Elle a été trouvée par MM. Schützenberger et Schiffert dans la purpurine du commerce et obtenue artificiellement par M. Rosenstiehl en faisant agir à chaud le phosphore blanc sur une solution alcaline de purpurine.

L'acide iodhydrique, en présence du phosphore blanc, réduit successivement la purpuroxanthine à la pression ordinaire; on obtient d'abord un hydrure $C^{14}H^{10}O^{4}$, puis l'anthracène $C^{14}H^{10}$; enfin deux hydrures $C^{14}H^{12}$ et $C^{14}H^{16}$.

En solution alcaline bouillante, il se fixe un atome d'oxygène sur la purpuroxanthine; la purpurine est régénérée. Le peroxyde de manganèse, l'acide sulfurique et l'acide arsénique la convertissent également en purpurine.

3. L'*isalizarine* de Rochleder se dissout en rouge sang dans la potasse ou la soude, et en

(1) D'après des expériences récentes de MM. Claus et Willgerodt, elle ne fondrait qu'à 289-290 degrés.

rouge dans la baryte. La couleur est intermédiaire entre celles de l'alizarine et de la purpurine. Elle ne teint pas les mordants d'alumine ou de fer.

Elle a été découverte par Rochleder en petite quantité dans la garance.

Sans doute elle est identique avec la xanthopurpurine.

4. La *quinizarine* cristallise de l'éther en lamelles jaune rougeâtre, de la benzine et de l'alcool en aiguilles rouge foncé.

L'eau la précipite de sa solution alcoolique en flocons jaune orangé qui, lorsqu'on chauffe à 100-110 degrés, deviennent rouge foncé et cristallins. Les solutions de la quinizarine dans l'éther et l'acide sulfurique se distinguent par une belle fluorescence jaune verdâtre. La solution éthérée de la munjestine de Stenhouse montre une fluorescence semblable, peut-être existe-t-il certains rapports entre ces deux corps. Sublimée, elle fond vers 194-195 degrés; cristallisée de l'alcool, vers 192-193 degrés. Elle se dissout dans les alcalis en bleu tirant faiblement vers le violet; avec la baryte elle forme une combinaison d'un beau violet bleu, avec l'alumine elle fournit une laque rouge avec une nuance violette.

Elle teint les mordants d'alumine et de fer en nuances ressemblant beaucoup à celles de l'alizarine.

Elle a été préparée par l'action de l'anhydride phtalique sur l'hydroquinone et sur le parachlorophénol fondant à 41 degrés. Traitée par la poussière de zinc, elle fournit de l'anthracène; oxydée par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique ou l'acide arsénique, elle donne de la purpurine.

5. *L'acide chrysophanique* forme des cristaux de couleur jaune doré ressemblant à l'iodure de plomb cristallisé. Il est soluble dans la benzine, l'acide acétique et l'alcool, peu soluble dans l'eau chaude, presque pas dans l'eau froide, peu soluble dans les alcalis aqueux avec une coloration rouge que les acides font virer au jaune. Il fond à 162 degrés; à une température plus élevée une partie se décompose, une autre sublime en aiguilles jaunes.

Avec la baryte et la chaux il forme des combinaisons insolubles; les alcalis, vers 195 degrés, le convertissent en une matière colorante analogue à la purpurine qui teint les mordants d'alumine en rouge grenat, ceux de fer en un vert-bleu très-rabattu. Il existe tout formé dans la racine de rhubarbe; sa synthèse n'a pas été effectuée jusqu'à présent.

6. *L'anthraflavone* se sépare de sa solution dans l'éther sous forme d'aiguilles jaunes microscopiques; de l'alcool, en cristaux un peu mieux développés. Elle se sublime au-dessus de 300 degrés, avec décomposition partielle, sans fondre; le produit sublimé fond à 302 degrés. Dans les alcalis elle se dissout en brun; la potasse fondante la colore en pourpre, et la convertit en acide paroxybenzoïque et oxybenzoïque. La poussière de zinc la convertit en anthracène.

Elle contient deux atomes d'hydrogène remplaçables par l'acétyle.

Elle a été préparée par l'action de l'acide sulfurique à 190 degrés sur l'acide oxybenzoïque (Barth et Senhofer).

$$2C^6H^4(OH)COOH = 2H2O + C^6H3(OH)C^2O^2C^6H3(OH).$$

Traitée par les alcalis entre 130-160 degrés, elle fournit deux matières colorantes teignant les mordants de fer et d'alumine comme la garance, se dissolvant en partie dans l'eau d'alun, mais sans lui communiquer la belle fluorescence de la purpurine. Ni l'une ni l'autre n'est identique à l'isopurpurine d'Auerbach (Rosenstiehl).

7. *L'acide frangulique* se dissout facilement dans l'alcool, surtout à chaud; peu soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'eau froide, il cristallise en aiguilles oranges ou en tables quadratiques. Il fond vers 252-254 degrés. Il se dissout dans la potasse en rouge cerise; la poussière de zinc décolore cette solution, mais elle redevient rouge à l'air. La solution ammoniacale donne avec le chlorure de baryum un précipité rouge.

La poussière de zinc au rouge le convertit en anthracène.

Il contient deux atomes d'hydrogène remplaçables par l'acétyle.

Désséché à l'air, il contient 1 $^1/_2$ molécules d'eau de cristallisation.

Trioxyanthraquinones $C^{14}H^8O^5$.

1. La *purpurine* possède une couleur bien plus rouge que l'alizarine. Dans l'alcool, elle

cristallise en belles aiguilles rouges ne tirant que fort peu sur l'orange; elle sublime vers 250 degrés en se décomposant partiellement. Elle est un peu plus soluble dans l'eau que l'alizarine, assez soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine, la glycérine, l'acide sulfurique et l'acide acétique. Les alcalis la dissolvent avec une coloration pourpre. Elle est plus soluble dans l'alun que l'alizarine et même une solution saturée à chaud ne dépose pas la laque en se refroidissant.

Elle teint les mordants d'alumine en rouge pourpre; sur toiles huilées et aluminées, elle donne, après les passages en carbonate de soude et savon, une belle nuance de rouge d'Andrinople.

La purpurine se retire de la garance d'après le procédé de M. E. Kopp décrit plus haut. Synthétiquement elle a été obtenue par l'oxydation de l'alizarine, de la quinizarine et de la xanthopurpurine. La poussière de zinc la convertit en anthracène, l'acide nitrique en acide phtalique et oxalique; le sel d'étain en solution alcaline la transforme en xanthopurpurine.

2. *L'isopurpurine* est de couleur orange et ressemble à l'alizarine, seulement elle se dissout dans la soude avec une teinte plus rougeâtre; elle ne fond pas encore à 360 degrés, mais sublime à cette température. Elle se dissout facilement dans l'alcool, assez facilement dans l'eau bouillante, dont elle se sépare par le refroidissement. Dans la soude et la potasse elle se dissout en rouge violet, dans l'ammoniaque en rouge brunâtre, dans le carbonate de soude en rouge tirant sur le brun, dans une solution bouillante d'alun elle ne se dissout que fort peu et s'en sépare pour la plus grande partie par le refroidissement. La laque barytique est rouge-violette et très-soluble dans l'eau.

Elle teint les étoffes mordancées en nuances presque identiques avec la purpurine naturelle, et résiste assez bien aux bains de savon. Elle a été trouvée par M. Auerbach dans la *purpurine artificielle* de MM. Gessert frères.

Les produits de décomposition n'ont pas encore été étudiés.

3. *L'anthrapurpurine* cristallise de l'alcool en aiguilles microscopiques réunies en mamelons. Elle est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'éther, soluble dans les alcalis, avec une belle couleur violette qui devient bleue lorsqu'on chauffe; sa solution dans les carbonates alcalins est rouge, elle en est précipitée par l'acide carbonique. La solution ammoniacale donne avec les chlorures de baryum, de calcium et de strontium des précipités de couleur pourpre. Avec l'alumine elle forme une combinaison soluble qui sert à la séparer de l'alizarine; son sel de soude est peu soluble. L'acétate de cuivre colore la solution alcoolique jaune en pourpre.

L'anthrapurpurine a été trouvée dans l'alizarine aritificielle par M. Perkin. Traitée par la poussière de zinc, elle fournit de l'anthracène; par l'acide nitrique elle donne de l'acide oxalique à côté d'un acide nitré, mais pas d'acide phtalique.

Elle contient 3 atomes d'hydrogène remplaçables par l'acétyle ou le benzoyle.

4. *L'hydrate de purpurine* ou *matière orange de Schützenberger* est insoluble dans la benzine bouillante, très-soluble dans l'alcool à chaud, dont il se sépare sous forme d'une masse cristalline caillebottée ou de petites plaques oranges, un peu solubles dans l'eau bouillante.

En teinture il donne les mêmes résultats que la purpurine.

Il a été trouvé dans la purpurine naturelle par MM. Schützenberger et Schiffert, qui lui attribuent la formule $C^{14}H^{10}O^6$ et le considèrent comme un hydrate de purpurine $C^{14}H^8O^5 + H^2O$. Les chiffres trouvés par ces chimistes, $C = 60{,}02$ pour 100, $H = 4$, H pour 100, concordent aussi avec la formule $C^{14}H^8O^5 + 1\,{}^1/_2\, H^2O$ qui demande $C = 59{,}3$ pour 100, $H = 3{,}9$ pour 100.

Lorsqu'on le chauffe, il se transforme partiellement en purpurine.

Tetroxyanthraquinones $C^{14}H^8O^6$.

1. La *pseudopurpurine* est presque insoluble dans l'alcool bouillant, soluble à chaud dans la benzine, qui, par le refroidissement, la laisse déposer presque complétement sous forme d'une bouillie cristalline composée de fines aiguilles qui, après être desséchées, ont une couleur rouge-brique. Dans les alcalis elle se dissout en rouge. La pseudopurpurine teint les

mordants d'alumine en nuances rappelant l'alizarine, mais plus rouges et sans reflet bleu, ne résistant pas à l'avivage.

Lorsqu'on veut la sublimer, elle se convertit en purpurine; chauffée à 200 degrés avec l'alcool, elle subit la même décomposition.

M. E. Kopp la considère non comme une tétroxyanthraquinone, mais comme un hydrate de purpurine $C^{14}H^8O^5 + H^2O$ qui aurait une composition centésimale peu différente.

Trouvé par Schützenberger et Schiffert C = 61,3 pour 100, H = 3,0 pour 100, calculé C = 61,2 pour 100 ; H = 3,7 pour 100.

2. *L'anthrachrysone* $C^{14}H^8O^6$ est presque insoluble dans l'eau, très-peu dans l'éther, la benzine et le toluol, assez peu dans l'alcool bouillant, dont l'eau froide la précipite sous forme d'une masse floconneuse jaune. Son meilleur dissolvant est l'acide acétique. Elle ne fond pas encore à 320 degrés.

Elle teint les mordants de fer en brun, ceux d'alumine en rouge ressemblant au rouge de la garance, mais plus mat.

Elle a été obtenue par MM. Barth et Senhofer par distillation sèche de l'acide dioxybenzoïque, ou mieux en le traitant par l'acide sulfurique concentré à 140 degrés.

$$2\,C^6H^3(OH)COOH = 2H2O + C^6H^2(OH)^2C^2O^2C^6H^2(OH)^2.$$

Elle contient 2 molécules d'eau de cristallisation qu'elle perd à 150 degrés.

Traitée par la poussière de zinc, elle fournit de l'anthracène.

3. *La rufiopine* $C^{14}H^8O^6$ est soluble en rouge violacé dans la potasse et l'acide sulfurique ; elle se sublime en flocons oranges, mais la majeure partie se carbonise.

Elle produit sur les mordants d'alumine et de fer les mêmes teintes que la garance.

Traitée par la poussière de zinc, elle fournit de l'anthracène (Liebermann et Chojnacky).

Elle a été obtenue par l'action de l'acide sulfurique à 180 degrés sur l'acide opianique

$$C^6H^2 \left\{ \begin{array}{l} (OCH^3)^2 \\ COH \\ COOH \end{array} \right. .$$

Hexoxyanthraquinones $C^{14}H^8O^8$.

L'acide rufigallique précipité de sa solution dans l'acide sulfurique se présente sous forme d'une poudre rouge-brun, ressemblant au phosphore rouge et composée de rhomboèdres microscopiques. Il est presque insoluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool et l'éther; dans l'acide sulfurique il se dissout en rouge, dans la potasse en violet; l'ammoniaque le colore en rouge.

Chauffé à l'abri de l'air, il se sublime avec décomposition partielle sous forme de belles aiguilles jaune rougeâtre.

Il teint les mordants d'alumine et de fer à peu près comme l'alizarine, mais les tons, qui résistent tout aussi bien au savon, sont moins purs.

Traité par la poussière de zinc, il fournit de l'anthracène, comme l'a observé M. Jaffé. Il se prépare par l'action de l'acide sulfurique à 70 degrés sur l'acide gallique.

$$2\,C^6H^2(OH)^3COOH = 2H2O + C^{14}H^8O^8.$$

M. Schiff le considère comme un anhydride de l'acide gallique,

$$O \left\{ \begin{array}{l} CO \\ | \\ C^6H^2(OH)^2 \\ \;> O \\ C^6H^2(OH)^2 \\ | \\ CO \end{array} \right. .$$

mais ses analogies avec l'alizarine et les autres dérivés de l'anthraquinone rendent plus probable la formule $C^6H^2(OH)^3C^2O^2C^6H^2(OH)^3$ d'après laquelle ce serait une hexoxyanthraquinone. Cependant, d'après Schiff, il ne contiendrait que 4 H remplaçables par de l'acétyle.

La formation d'anthracène au moyen de l'acide rufigallique a été contestée; mais des expériences récentes de MM. Klobukowsky et Nœlting ont pleinement confirmé ce fait.

Constitution de l'anthracène et de l'anthraquinone.

L'anthracène, découvert dans le goudron de houille par Dumas et Laurent, étudié ensuite par Fritzsche et Anderson, a été obtenu pour la première fois synthétiquement par M. Limpricht (1) en chauffant le chlorure de benzyle avec de l'eau à 180-200 degrés; en même temps il se forme une huile de la formule $C^{14}H^{14}$, que M. Limpricht, considéra comme dibenzyle, et il exprima la réaction par l'équation suivante :

$$4C^6H^5(CH^2Cl) = 4HCL + C^{14}H^{10} + C^{14}H^{14}.$$

On aurait pu considérer en conséquence l'anthracène comme diphenylacétyléne $(C^6H^5)C \equiv C(C^6H^5)$, mais cette opinion n'est pas soutenable, puisque l'alizarine, dérivée de l'anthracène, fournit par oxydation de l'acide phtalique, tandis qu'un dérivé du diphénylacetylène devrait fournir de l'acide benzoïque ou un acide benzoïque substitué. D'ailleurs Limpricht et Schwauert ont démontré ultérieurement que cette constitution appartenait au tolane.

Græbe et Liebermann (2), s'appuyant sur la ressemblance de l'anthracène avec la naphtaline, le considérèrent comme diphenylène-éthylène $\left\{\begin{matrix} C^6H^4CH \\ | \quad \| \\ C^6H^4CH \end{matrix}\right.$

ou comme di-phénylène-éthane $(\overline{C}^6H^4)\left\{\begin{matrix} -CH- \\ | \\ -CH- \end{matrix}\right\}(C^6H^4)$.

Ces deux formules expliquent également bien la formation de l'anthracène au moyen du chlorure de benzyle :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4HCHHCl \\ C^6H^4HCHHCl \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^6H^4CH \\ | \quad \| \\ C^6H^4CH \end{matrix}\right\} + 2HCl + 2H,$$

$$\text{ou bien } \left.\begin{matrix} C^6H^4(H)CH(HCl) \\ CH(HCl)C^6H^4(H) \end{matrix}\right\} = C^6H^4\left\{\begin{matrix} -CH- \\ | \\ -CH- \end{matrix}\right\}C^6H^4 + 2HCl + 2H.$$

Cependant ils donnèrent la préférence à la première, parce qu'elle expliquait d'une façon plus simple la formation de l'anthracène au moyen du styrolène et de la benzine, tandis que les autres formations synthétiques observées par Berthelot s'expliquent également bien avec les deux formules, ainsi que celle au moyen du toluène, qui est tout à fait analogue à celle du chlorure de benzyle.

Quant à l'anthraquinone, Græbe et Liebermann pensèrent que les 2 atomes d'hydrogène du noyau central étaient remplacés par le groupe diatomique $(\overset{\|}{O})^2$ ou $\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$, ce qui donnait pour formule de l'anthraquinone $\left\{\begin{matrix} C^6H^4CO \\ | \quad \| \, | \\ C^6H^4CO \end{matrix}\right.$.

Ces opinions émises en 1870 furent pendant quelque temps généralement adoptées des chimistes, mais bientôt une série de nouvelles découvertes vinrent les modifier.

Deux ans plus tard, M. Van Dorp (3), en répétant les expériences de Limpricht, constata que l'huile $C^{14}H^{14}$ était identique au benzyltoluol de M. Zincke et que ces deux corps, dirigés à travers des tubes chauffés au rouge sombre remplis de morceaux de pierre ponce, fournissaient des quantités notables d'anthracène parfaitement pur. Quelque formule de structure parmi les trois isomères $C^6H^5CH^2C^6H^4CH^3$ qu'on attribue au benzyltoluol, aucune ne rend compte de la formation de l'anthracène si on accepte la première formule de Græbe et Liebermann, tandis qu'elle s'explique très-bien avec la seconde.

Vers la même époque, MM. Fittig et Ostermayer (4), simultanément avec MM. Græbe et

(1) Limpricht, *Annalen*, t. CXXIX, p. 303.
(2) Græbe et Liebermann, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supplementband VII, p. 313.
(3) Van Dorp, *Berliner Berichte*, t. V, p. 1070.
(4) Fittig et Ostermayer, *Berliner Berichte*, t. V, p. 933.

Glaser (1), découvrirent un nouvel hydrocarbure isomère de l'anthracène qui fut nommé *phénanthrène* et auquel M. Fittig (2) attribua la première formule proposée par Græbe et Liebermann pour l'anthracène. Le phénanthrène fournit en effet par oxydation d'abord une quinone $C^{14}H^8O^2$, puis un acide bibasique $C^{12}H^8(COOH)^2$ qui, distillé avec de la chaux caustique, fournit une acétone $(C^{12}H^8)CO$ et du diphényle $C^{12}H^{10}$; la quinone, de son côté, chauffée avec de la chaux sodée, fournit, comme observa M. Græbe, également du diphényle, tandis que l'anthraquinone ne donne que de la benzine et résiste énergiquement aux moyens d'oxydation. Déjà auparavant MM. Kékulé et Franchimont avaient observé la formation d'anthraquinone dans la distillation sèche du benzoate de chaux, Græbe et Liebermann avaient obtenu de l'acide benzoïque par fusion de l'anthraquinone avec la potasse, Jaffé avait montré les relations de l'acide rufigallique avec l'anthracène, Barth et Senhofer avaient obtenu au moyen des acides dioxybenzoïque et oxybenzoïque l'anthrachrysone et l'anthraflavone, en tous points analogues aux dérivés hydroxylés de l'anthraquinone.

Se fondant sur tous ces faits, M. Fittig rejeta la double liaison des 2 atomes d'oxygène dans l'anthraquinone et la considéra comme une diacétone dérivant de 2 molécules d'acide benzoïque par élimination de 2 molécules d'eau.

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4 & \boxed{H \quad OH} & CO \\ | & & | \\ CO & \boxed{OH \quad H} & C^6H^4 \end{matrix}\right\} - 2H^2O = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}C^6H^4$$

Beaucoup de travaux ultérieurs, surtout les belles synthèses de MM. Bæyer et Caro, ont pleinement confirmé cette opinion.

La formation de l'anthraquinone au moyen de l'anthracène s'explique ainsi mieux qu'avec la première formule;

Dans le groupe $\begin{matrix} | \\ -C- \\ | \\ -C- \\ | \end{matrix}$, la liaison des 2 atomes de carbone est rompue et il se convertit

en le groupe $\left.\begin{matrix} O \\ | \\ -C- \\ -C- \\ | \\ O \end{matrix}\right\}$ $C^6H^4 < \begin{matrix} H \\ C \\ | \\ C \\ H \end{matrix} > C^6H^4 + O^3 = C^6H^4 < \begin{matrix} O \\ \| \\ C \\ C \\ \| \\ O \end{matrix} > C^6H^4 + H^2O.$

Ceci étant établi, il s'agissait de déterminer le lien chimique où le groupe C^2H^2 ou C^2O^2 s'unissait aux deux noyaux benzéniques. Pour l'un la question était résolue : l'alizarine fournissant par oxydation de l'acide phtalique, les 2 atomes de carbone unis au groupe C^2O^2 dans un des noyaux benzéniques devaient être voisins. Les travaux de Bæyer et Caro et de M. Piccard, qui a obtenu l'anthraquinone en chauffant le chlorure de phtalyle avec la benzine en présence du zinc, ont confirmé par la synthèse cette déduction basée sur l'analyse.

Quant à l'autre, on crut pendant quelque temps que le groupe C^2O^2 s'y joignait dans la position para (1.4), car la tolylphénylacétone solide Fp 57, qui, par oxydation, fournissait le même acide benzoylbenzoïque que le benzyltoluol, donnait, si on la chauffait avec de la chaux sodée, de l'acide paratoluique et de la benzine; le benzyltoluol fournissant de l'anthracène, on crut que celui-ci était également un dérivé de la série para. Alors MM. Behr et Van Dorp trouvèrent que les tolylphénylacétones solide et liquide se comportaient d'une façon tout à fait différente vis-à-vis de l'oxyde de plomb chauffé et de la poussière de zinc; la seconde donnait de l'anthraquinone et de l'anthracène en abondance, tandis que la première n'en fournissait pas une trace; la première, oxydée par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, donnait l'acide benzoylbenzoïque ordinaire, tandis que l'autre donnait l'acide benzoylbenzoïque β de Plascuda et Zincke; la seconde, oxydée par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, donnait de petites quantités d'anthraquinone, la première n'en donnait

(1) Græbe, *Ibid.*, t. VI, p. 63.
(2) Fittig, *Ibid.*, t. VI, p. 167.

pas du tout. Le benzyltoluol n'était donc pas un corps unique appartenant à la série para (1.4), mais un mélange de deux corps, l'un para, l'autre méta ou ortho.

Comme ce dernier est très-facilement détruit par $K^2Cr^2O^7$ et H^2SO^4, ce qui est un caractère distinctif des dérivés ortho (1.2), tandis que les méta (1.3) résistent énergiquement à ce réactif, nous croyons que le second benzyltoluol, celui qui fournit l'anthracène, appartient à l'ortho (1.2) série, cependant cela ne peut encore s'affirmer avec certitude.

A la suite, Behr et Van Dorp transformèrent l'acide β benzoylbenzoïque $C^{14}H^{10}O^3$ en anthraquinone $C^{14}H^8O^2$, en le chauffant avec l'anhydride phosphorique :

$$C^6H^4H \left\{ \begin{matrix} HOCO \\ CO \end{matrix} \right. > C^6H^4 = H^2O + C^6H^4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C^6H^4.$$

et Liebermann obtint, en le traitant avec l'acide sulfurique fumant, de l'acide anthraquinobisulfurique. De là Behr et Van Dorp conclurent que sur le second groupe benzénique les atomes de carbone du groupe C^2O^2 n'empiétaient pas dans la position para.

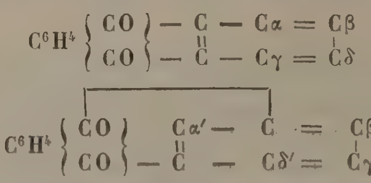
Les recherches de Bæyer et Caro confirmèrent cette opinion, tout en laissant encore indécis s'ils y occupent la position 1.2 ou 1.3.

En chauffant l'hydroquinone avec de l'anhydride phtalique et de l'acide sulfurique, M. Grimm avait obtenu, à côté de la phtaléine de l'hydroquinone, un isomère de l'alizarine, la quinizarine; en étendant cette réaction au phénol et à la pyrocatéchine, Bæyer et Caro obtinrent avec le phénol deux monoxyanthraquinones isomères, et avec la pyrocatéchine l'alizarine identique à l'alizarine de la garance ou l'alizarine artificielle.

L'existence de deux monoxyanthraquinones isomères exclut la possibilité de la position para (1.4) pour le second groupe benzénique. Les deux monoxyanthraquinones fournissant par fusion avec la potasse l'alizarine ordinaire. Leur constitution, ainsi que celle de l'alizarine, est donc fixée.

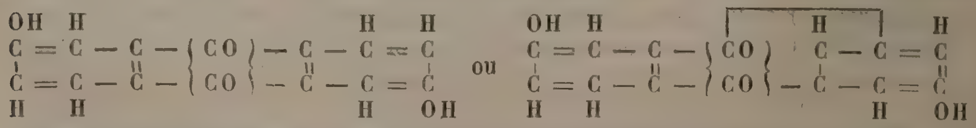
$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\} O + C^6H^5OH = C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\} C^6H^3(OH) + H^2O.$$

Si le second groupe était relativement au premier dans la position ortho (1.2), il ne peut y avoir que deux monoxyanthraquinones isomères; s'il était dans la position méta (1.3), trois seraient possibles.

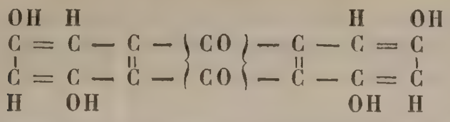


Les deux monoxyanthraquinones seraient α et β ou, dans le second cas, β′ et γ′; l'alizarine serait dans le premier cas α β, dans le second β′ γ′ ; la quinizarine dérivant de l'hydroquinone (1.4), dans le premier α γ, dans le second α′ γ′ ; la purpurine, dérivant par oxydation de l'alizarine aussi bien que de la quinizarine, ne peut être que α β γ ou α′ β′ γ′; la xanthopurpurine, produit de réduction de la purpurine, est γ β ou α′ β′.

Pour ce qui est de la pseudopurpurine, qui, elle aussi, donne de la xanthopurpurine par réduction, il est probable, mais cependant pas certain, qu'elle contient les quatre hydroxyle, dans le même noyau; l'acide chrysophanique, la matière orange et l'acide anthraflavique ne sont pas assez étudiés pour permettre des spéculations sur leur structure. L'anthraflavones dérivant de l'acide (1.3) oxybenzoïque et fournissant par fusion avec la potasse peu d'acide oxybenzoïque (1.3) à côté de beaucoup d'acide paroxybenzoïque (1.4), sera



et l'anthrachrysone, qui dérive de l'acide (1.3.5) dioxybenzoïque, ne peut être que



ce qui est encore un argument pour la position 1.2 dans le second noyau; cependant la constitution de l'acide dioxybenzoïque n'est pas établie avec assez de certitude pour pouvoir baser sur elle des conclusions d'une si haute portée. La question est donc encore pendante. Si l'on parvenait à préparer une troisième monoxyanthraquinone, elle serait décidée en faveur de la position méta (1.3); si au contraire, par l'oxydation du second noyau benzénique, on arrivait à un dérivé de l'acide phtalique, la position ortho (1.2) serait établie. Un second moyen de résoudre la question serait de déterminer la position des chaînes latérales dans le benzyltoluol fournissant l'anthracène, la tolylphénylacétone liquide ou l'acide β benzoylbenzoïque.

Un avenir sans doute prochain ne tardera pas à éclaircir ce point encore obscur.

(La suite prochainement.)

COMPTES-RENDUS

DES

MÉMOIRES PUBLIÉS DANS LE BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE BERLIN

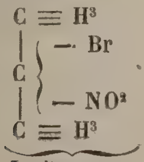
Par Frédéric Reverdin.

Recherches sur les produits de substitution des composés nitrés de la série grasse.

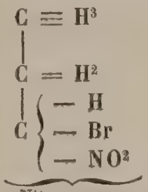
Par M. J. Tscherniak.

(Voir *Moniteur scientifique*, année 1874, p. 917.)

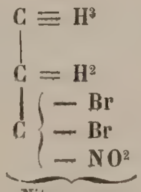
Dans une précédente notice, M. Meyer et l'auteur ont montré l'existence théorique possible de trois dérivés bromés de nitropropane, lesquels correspondraient aux formules de constitution suivantes :



Isonitropropane bromé.



Nitropropane monobromé normal.



Nitropropane bibromé normal.

Il a été également démontré que l'isonitropropane, en tant que composé nitré secondaire, ne pouvait donner qu'un seul dérivé bromé, tandis que le nitropropane normal pouvait en donner deux.

L'isonitropropane bromé provenant de l'action du brome sur l'isonitropropane-potassium s'obtient immédiatement à l'état pur.

Par contre, la préparation du monobromnitropropane normal présente plus de difficultés, car il se forme simultanément les produits de substitution mono et bibromés, et que la séparation de ces deux corps est très-difficile. Le dérivé bibromé peut cependant être isolé à l'état pur par la méthode de M. le professeur Meyer; cette méthode consiste à séparer, par un lavage à la potasse, le dérivé monobromé, qui possède un caractère acide, du dérivé bibromé qui est dépourvu de propriétés acides; mais ce n'est qu'avec de grandes difficultés qu'on parvient à isoler le dérivé monobromé à l'état pur.

L'auteur s'est proposé de chercher une méthode qui permît d'obtenir les dérivés mono et bibromés, et d'empêcher la régénération du composé nitré qui rend la séparation encore plus difficile. Il est arrivé à la méthode suivante :

Préparation du nitroéthane monobromé. — On pèse, dans un ballon d'Erlenmeyer, la quantité de brome voulue et on y ajoute, par petites portions, la quantité correspondante de nitroéthane en solution dans la potasse; on modère la réaction en refroidissant de temps en temps.

On obtient ainsi une huile encore colorée en rouge par le brome; on la décolore rapidement par une dissolution étendue de cristaux de soude; on la lave avec de l'eau et on la fait sécher sur du chlorure de calcium. L'huile ainsi obtenue distille entre 140 et 149 degrés, et donne, après une ou deux rectifications, du nitroéthane monobromé complétement pur, dont on peut se servir ensuite pour préparer le dérivé bibromé.

Le nitroéthane monobromé bout à 146-147 degrés.

Dérivés bromés du nitrométhane. — La théorie fait entrevoir trois dérivés bromés, savoir : le mono, le di et le tribromnitrométhane.

De ces trois composés, le monobromnitrométhane doit être un acide fort, le dibromnitrométhane un acide encore plus fort, et le tribromnitrométhane (brompicrine) un composé neutre, car il ne contient plus d'atome d'hydrogène.

Nitrométhane monobromé. — Pour préparer ce composé, il faut précipiter le nitrométhane par une solution alcoolique de soude, puis laver le nitrométhane-sodium avec de l'alcool et le sécher sur l'acide sulfurique. On pèse dans un ballon la quantité de brome nécessaire pour la formation du nitrométhane monobromé et on y ajoute peu à peu, et en ayant soin de refroidir, la quantité voulue de nitrométhane-sodium.

On obtient ainsi une huile renfermant un excès de brome qu'on élimine en l'agitant avec du mercure. On distille le produit séparé du bromure de mercure.

Le nitrométhane monobromé possède la formule :

$$CH^2BrNO^2.$$

Il bout à 143-144 degrés et prend naissance en vertu de l'équation suivante :

$$C\left\{\begin{array}{l}=H^2\\-Na\\-NO^2\end{array}\right\} + Br^2 = NaBr. + C\left\{\begin{array}{l}=H^2\\-Br\\-NO^2\end{array}\right.$$

C'est un liquide clair, fortement réfringent d'une odeur pénétrante. Le nitrométhane monobromé est un acide qui se dissout soude caustique avec dégagement de chaleur.

Nitrométhane bibromé. — Le nitrométhane bibromé se prépare d'après la méthode suivante :

On pèse des quantités équivalentes de brome, de nitrométhane monobromé et de potasse caustique, et en refroidissant ces trois liquides; on introduit ensuite rapidement le nitrométhane monobromé dans la potasse et on agite jusqu'à dissolution complète, puis on verse la solution dans le brome refroidi. On doit opérer aussi rapidement que possible.

On obtient ainsi une huile qu'on purifie comme le nitrométhane monobromé. Cette huile ne distille pas complétement sans décomposition, il se sépare un peu de brome; pour l'obtenir à l'état de pureté, on chauffe légèrement la portion qui passe de 155-160 degrés, de manière à chasser le brome; on l'agite avec du mercure et on distille de nouveau avec de l'eau.

Le nitrométhane bibromé se présente sous la forme d'une huile incolore, douée d'une odeur très-pénétrante et soluble dans une dissolution aqueuse de soude caustique.

Le nitrométhane est le seul composé nitré qui ne soit pas complétement caractérisé par la formation d'un acide nitrolique; il renferme, en effet, 1 atome d'hydrogène de plus, lié au même atome de carbone que les autres composés nitrés primaires. Le nitrométhane bibromé est aussi le seul composé nitré qui, outre le groupe NO^2 et 2 atomes de brome, renferme encore 1 atome d'hydrogène lié au même atome de carbone.

C'est, par conséquent, un acide monobasique qui prend naissance en vertu de l'équation suivante :

$$C\left\{\begin{array}{l}-K\\-H\\-Br\\-NO^2\end{array}\right\} + Br^2 = KBr + C\left\{\begin{array}{l}-H\\-Br\\-Br\\-NO^2\end{array}\right.$$

Dans la réaction qui vient d'être décrite, il se forme, outre le nitrométhane bibromé, une huile insoluble dans les alcalis, qui consiste très-probablement en brompicrine et qui se formerait suivant l'équation :

$$C\left\{\begin{matrix} -K \\ =Br^2 \\ -NO^2 \end{matrix}\right\} + Br^2 = C\left\{\begin{matrix} \equiv Br^3 \\ -NO^2 \end{matrix}\right\} + KBr$$

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 916 et suiv.)

Sur la monoéthylène-dinaphtyldiamine.

Par M. F. Reuter.

La monoéthylène-dinaphtyldiamine s'obtient lorsqu'on fait agir le bromure d'éthylène sur la naphtylamine. Cette réaction, qui peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$4N\left\{\begin{matrix} C^{10}H^7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} + C^2H^4Br^2 = 2N\left\{\begin{matrix} C^{10}H^7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}.2HBr + \left\{\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix} -C^{10}H^7 \\ -H \end{matrix}\right. \\ \quad > C^2H^4 \\ N\left\{\begin{matrix} -H \\ -C^{10}H^7 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

peut être réalisée par la méthode ci-dessous :

On chauffe ensemble, dans une cornue :

Naphtylamine..................	100 grammes.
Bromure d'éthylène..............	30 —
Benzine........................	60 —

jusqu'au point d'ébullition de ce dernier composé. La cornue se tapisse bientôt de longs cristaux de bromhydrate de naphtylamine, tandis que la base reste au fond du récipient. La réaction est, en général, terminée au bout de deux heures et demie. On distille la benzine, on lave le résidu avec de l'eau bouillante qui dissout le bromhydrate de naphtylamine. On dissout ensuite le contenu de la cornue dans de l'alcool et on transforme la base en son chlorhydrate, qu'on décompose ensuite avec de l'ammoniaque. La base se sépare au bout d'un certain temps, sous forme d'une masse blanche et amorphe. Elle fond à 127 degrés ; elle est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool absolu et très-soluble dans l'éther. Elle se sépare quelquefois de sa solution dans la benzine, le sulfure de carbone, la ligroïne ou l'alcool amylique sous forme de jolis cristaux.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Calculé.		Trouvé.
N^2	28	8.97 pour 100.	..... pour 100.
C^{22}	264	84.62 —	84.51 —
H^{20}	20	6.41 —	6.52 —

qui correspondent à la formule :

$$\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix} -C^{10}H^7 \\ -H \end{matrix}\right. \\ \quad > C^2H^4 \\ N\left\{\begin{matrix} -H \\ -C^{10}H^7 \end{matrix}\right. \end{matrix}$$

Cette base forme, avec les acides, des sels facilement cristallisables.

Le sulfate est très-peu soluble et possède la formule :

$$\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix} -C^{10}H^7 \\ -H \end{matrix}\right. \\ \quad > C^2H^4.H^2SO^4 \\ N\left\{\begin{matrix} -H \\ -C^{10}H^7 \end{matrix}\right. \end{matrix}$$

Les 2 atomes d'hydrogène, liés aux atomes d'azote que renferme cette base, peuvent être

remplacés par des radicaux. C'est ainsi que l'auteur a obtenu, en faisant agir l'éther chlorcarbonique sur la monoéthylène-dinaphtyldiamine, le monoéthylène-dinaphtyldiamine-uréthane. Ce composé fond à 156 degrés et se dissout facilement dans l'alcool ; il a donné à l'analyse les chiffres suivants :

	Calculé.		Trouvé.
N^2	28	6.14 pour 100.	..... pour 100.
C^{28}	336	73.68 —	74.02 —
H^{28}	28	6.14 —	6.47 —
O^4	64	14.04 —	..... —

qui correspondent à la formule :

$$\begin{matrix} O \left\{ \begin{array}{l} - C^2H^5 \\ > CO \end{array} \right. \\ N \left\{ \begin{array}{l} - C^{10}H^7 \\ > C^2H^4 \end{array} \right. \\ N \left\{ \begin{array}{l} - C^{10}H^7 \\ > CO \end{array} \right. \\ O \left\{ - C^2H^5 \right. \end{matrix}$$

L'auteur se propose de poursuivre l'étude de ces composés.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 23 et suiv.)

Dérivés nitrés et amidés de la benzanilide.

Par MM. C. Engler et L. Volkhausen.

Les auteurs décrivent quelques composés qui n'ont pas été étudiés jusqu'alors.

La métanitrobenzanilide $C^6H^5.NHCO.C^6H^4(NO^2)$ s'obtient en chauffant dans une cornue à 110-120 degrés, et pendant plusieurs heures, de l'aniline avec de l'acide métanitrobenzoïque jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'eau. Le produit de la réaction est repris par l'eau bouillante et il se sépare bientôt des cristaux incolores de métanitrobenzanilide.

Ce composé se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et la benzine ; il fond à 144 degrés et se sublime à une température plus élevée en aiguilles jaunes.

Le métamidobenzanilide $C^6H^5.NH.CO.C^6H^4(NH^2)$ s'obtient en réduisant le composé précédent au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'étain. Le produit de la réaction est décomposé par le carbonate de soude, puis agité avec de l'éther qui laisse, par évaporation, la combinaison amidée. Elle se présente sous la forme de longues aiguilles facilement solubles dans l'éther et l'alcool, et possédant un point de fusion de 114 degrés.

Le chlorhydrate de métamidobenzanilide $C^{13}H^{12}ON^2.HCl$ cristallise facilement en aiguilles blanches.

Lorsqu'on chauffe des quantités équimoléculaires d'acide nitrobenzoïque et de paranitraniline, on obtient la nitrobenzanilide, composé qui vient d'être préparé par M. Mac-Hugh, en faisant agir le chlorure de nitrobenzoyle sur la paranitraniline. Ce composé est difficilement soluble dans l'eau froide, assez soluble, par contre, dans l'eau bouillante. Ses propriétés, du reste, concordent exactement avec celles qui ont été décrites par M. Mac-Hugh.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 35 et suiv.)

Action de l'acide nitreux sur le phénol.

Par M. P. Weselsky.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide nitreux dans une solution éthérique d'acide phénique, en ayant soin de bien refroidir, et qu'on interrompt le courant au moment où les vapeurs rutilantes remplissent l'espace laissé libre au-dessus du liquide, la solution se remplit bientôt de cristaux qu'on peut recueillir sur un filtre. La solution filtrée donne encore, par un nouveau traitement, quelques cristaux et une substance résineuse, dont on peut les débarrasser en les dissolvant dans l'alcool tiède et en les précipitant avec de l'éther.

Ces cristaux sont très-explosibles; les liqueurs alcalines, l'eau et l'alcool les décomposent à l'ébullition. Ils possèdent la formule du nitrate de diazophénol :

$$C^6H^5N^2O \,.\, NO^3.$$

	Calculé pour la formule $C^6H^5N^2O \,.\, NO^3$.	Trouvé.
	—	—
C	39.34	39.24
H	2.95	3.24
N	22.94	23.10

Lorsqu'on dissout ce sel dans de l'acide sulfurique étendu (1 volume d'acide sulfurique et 2 volumes d'eau), qu'on y ajoute de l'alcool, qu'on filtre et additionne la liqueur filtrée avec de l'éther, il se forme de magnifiques cristaux de sulfate de diazophénol :

$$C^6H^5N^2O \,.\, HSO^4.$$

En décomposant le sel précédent avec du chlorure de baryum, on obtient le chlorure :

$$C^6H^5N^2OCl.$$

La réaction qui vient d'être décrite donne encore naissance à l'ortho et au métanitrophénol. Ces deux composés et le nitrate de diazophénol se forment, lorsqu'on opère avec beaucoup de précautions, en quantités telles que la réaction peut être exprimée par les deux équations suivantes :

$$C^6H^6O + 2N^2O^3 = C^6H^4N^2O + N^2O^5 + H^2O$$
$$2C^6H^6O + N^2O^5 = 2C^6H^5(NO^2)O + H^2O$$

Le professeur Bæyer, dans un récent travail, émettait l'opinion que la diazorésorcine, décrite en 1871 par M. Weselsky, devait se former grâce à l'action de la nitrosorésorcine sur la résorcine. D'après les recherches que nous venons de décrire, cette réaction secondaire ne serait pas nécessaire pour expliquer la formation de la diazorésorcine.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 98 et suiv.)

Sur le nitrobutane tertiaire.

Par M. J. Tscherniak.

L'auteur a préparé le nitrobutane tertiaire dans le but de s'assurer s'il donnait, comme les autres composés nitrés, les dérivés caractéristiques, tels que les dérivés bromés et l'acide nitrolique.

Le nitrobutane tertiaire s'obtient en traitant l'iodure correspondant avec du nitrite d'argent. Il donne, par réduction avec le fer et l'acide acétique, et par distillation avec la potasse caustique, beaucoup d'isobutylène; comme on pouvait le prévoir, le nitrobutane tertiaire ne donne ni dérivé bromé ni acide nitrolique.

L'auteur désire s'assurer, par cette notice préliminaire, la priorité sur la détermination des propriétés physiques et chimiques du composé en question.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 960 et suiv.)

Sur l'acide méthylnitrolique.

Par M. J. Tscherniak.

On connaît jusqu'à présent trois représentants de la classe des acides nitroliques, savoir : l'acide éthylnitrolique, l'acide propylnitrolique et l'acide butylnitrolique. Le terme le plus simple de la série, soit l'acide méthylnitrolique :

$$C\begin{cases} -H \\ =N-OH \\ -NO^2 \end{cases}$$

n'a pas encore fait le sujet d'une étude spéciale.

M. Meyer a montré précédemment que cet acide prenait très-probablement naissance lorsqu'on traite le nitrométhane-potassium par l'acide nitreux.

$$\underbrace{C\left\{\begin{array}{l}-H\\=H^2\\-NO^2\end{array}\right\}}_{\text{Nitrométhane.}} + ONOH = H^2O + \underbrace{C\left\{\begin{array}{l}-H\\=N-OH\\-NO^2\end{array}\right.}_{\text{Acide méthylnitrolique.}}$$

Si l'on cherche à préparer cet acide en grandes quantités par la méthode ordinaire, on n'arrive pas à obtenir un composé cristallisé.

L'acide méthylnitrolique en solution aqueuse se décompose très-facilement et l'on doit éviter avec soin toute élévation de température.

On obtient facilement l'acide méthylnitrolique pur par la méthode suivante :

On dissout 5 grammes de nitrométhane dans la quantité d'eau nécessaire, et on y ajoute 8 grammes de nitrite de potasse en solution aqueuse. On introduit ensuite de la glace dans la solution jusqu'à ce que sa température s'abaisse à 0 degré.

On ajoute 4 grammes d'acide sulfurique étendu en refroidissant toujours et en agitant. La solution devenue verte est additionnée de soude caustique jusqu'à ce qu'elle prenne une couleur rouge persistante, puis d'acide sulfurique étendu jusqu'à décoloration. On ajoute ensuite de la poudre de marbre pour enlever l'excès d'acide nitreux, et on agite plusieurs fois la solution avec un sixième de son volume d'éther.

L'éther laisse déposer, par l'évaporation, des prismes transparents qui ont donné à l'analyse les résultats suivants :

		Calculé pour $CH^2N^2O^3$.	Trouvé.
C	=	13.33	12.82
H	=	2.22	2.52

L'acide méthylnitrolique se présente sous la forme de cristaux semblables à ceux de l'acide éthylnitrolique.

Il fond à 64 degrés en se décomposant.

Il se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther, se colore en rouge par les alcalis.

Les produits de décomposition de l'acide méthylnitrolique sont complétement analogues à ceux des acides éthyl et propylnitroliques.

Action de la chaleur sur l'acide méthylnitrolique. — Lorsqu'on chauffe, dans un ballon en communication avec un cohobateur, de petites quantités d'acide méthylnitrolique jusqu'à son point de fusion, il se décompose en dégageant de l'oxyde d'azote, tandis que le résidu se compose d'acide formique.

La décomposition a, par conséquent, lieu d'une manière analogue à celle de l'acide éthylnitrolique et peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$2CH^2N^2O^3 = 2CH^2O^2 + NO^2 + N^2.$$

Action de l'acide sulfurique. — L'acide méthylnitrolique se décompose par l'action de l'acide sulfurique étendu en oxyde d'azote et acide formique.

$$CH^2N^2O^3 = CH^2O^2 + N^2O.$$

Pour ce qui concerne la constitution de l'acide méthylnitrolique, il est hors de doute qu'elle est analogue à celle de l'acide éthylnitrolique.

Il restera à examiner si l'acide méthylnitrolique pourra s'obtenir au moyen de l'hydroxylamine et du dibromnitrométhane, de même que l'acide éthylnitrolique au moyen de l'hydroxylamine et du dibromnitroéthane.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 114 et suiv.)

Sur une modification cristallisée de l'aldéhyde bichlorée.

Par M. Oscar Jacobsen.

Lorsqu'on mélange du dichloracétal avec cinq fois son poids d'acide sulfurique ordinaire, l'aldéhyde dichlorée se sépare, au bout de quelque temps, en une masse semi-liquide qui contient, outre l'aldéhyde bichlorée ordinaire et une petite quantité de la modification amorphe et polymère décrite par Paterno, une seconde aldéhyde bichlorée polymère.

Ce composé, que l'auteur nomme *paradichloraldéhyde*, s'obtient très-facilement à l'état pur en reprenant le produit de la réaction avec de l'eau, lavant à l'alcool et dissolvant dans une petite quantité d'alcool bouillant.

La solution alcoolique laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux.

Cette combinaison cristalline s'obtient également lorsqu'on laisse l'aldéhyde bichlorée ordinaire en contact avec de l'acide sulfurique, tandis que l'aldéhyde bichlorée amorphe, qui prend naissance par l'action de l'acide chlorhydrique et qui est insoluble dans l'alcool, ne contient pas de paradichloraldéhyde.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé.		Calculé.
C	21.00	21.12	21.24
H	2.04	1.98	1.77
Cl	62.54	62.52	62.83
O	.....	.....	14.16

La paradichloraldéhyde cristallise dans l'alcool en pyramides hexagonales.

Elle est facilement soluble dans l'alcool chaud, dans l'éther, les hydrocarbures et l'acide acétique.

L'eau bouillante en dissout des traces.

Elle fond à 129-130 degrés et sublime à 210-220 degrés avec formation d'une petite quantité de dichloraldéhyde ordinaire. Cette transformation s'opère, par contre, d'une manière plus complète à 240-245 degrés, ou lorsqu'on chauffe la combinaison cristallisée avec de l'acide sulfurique concentré à 120-130 degrés.

L'aldéhyde bichlorée cristallisée se transforme, par l'action du chlore, en tétrachlorure de carbone.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 87 et suiv.)

Sur un nouveau mode de formation de l'hydroxylamine.

Par MM. V. Meyer et J. Locher.

On n'a pas décrit jusqu'à présent, de manière à en déduire une règle générale, quelle est l'action de l'hydrogène naissant sur les composés nitrés qui renferment plus d'un groupe nitro lié au même atome de carbone. Les recherches entreprises par les auteurs, à ce sujet, montrent que la réduction dans le cas qui vient d'être indiqué ne s'opère pas constamment de la même manière, et qu'on ne peut formuler aucune loi générale.

Action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur le binitropropane. — Le binitropropane

$$CH^3 - C(NO^2)_2 - CH^3$$

s'obtient au moyen du propylpseudonitrol sous forme de cristaux fusibles à 53 degrés. Lorsqu'on traite ce composé par le mélange réducteur, composé d'étain et d'acide chlorhydrique, la réaction est tellement vive qu'il est préférable de substituer l'acide dilué à l'acide concentré. Le produit de la réduction consiste en chlorhydrate d'hydroxylamine et en acétone.

La réaction peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C(NO^2)_2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}\right\} + H^8 = \left\{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix}\right\} + 2NH^3O + H^2O$$

Les auteurs n'ont jamais trouvé, dans le produit de la réaction, de l'ammoniaque; fait d'autant plus étonnant que l'hydroxylamine est très-facilement réductible en ammoniaque par l'hydrogène naissant.

Du reste, il ne se dégage pas traces d'hydrogène pendant la réaction; le seul gaz qu'on peut recueillir est une petite quantité de protoxyde d'azote.

Action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur l'acide éthylnitrolique. — Lorsqu'on réduit l'aci e éthylnitrolique au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, et qu'on distille le produit de la réaction avec de la soude caustique, on obtient de l'ammoniaque.

Comme les auteurs ont reconnu récemment que l'acide éthylnitrolique est un dérivé de

l'hydroxylamine, ils ont supposé que ce composé devait se former dans la réduction, mais qu'il se décomposait à la distillation. En effet, en opérant convenablement, ils ont obtenu, comme produits de décomposition, de l'acide éthylnitrolique, de l'hydroxylamine et de l'acide acétique.

$$\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C\left\{\begin{matrix} = N - OH \\ - NO^2 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} + H^4 + H^2O = \left\{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C\left\{\begin{matrix} = O \\ - OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} + 2NH^3O$$

On voit donc que, dans la réduction de ces composés riches en azote, les nitro-groupes ne sont pas transformés en groupes amido.

La réduction du nitroforme, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, n'a pas lieu d'une manière aussi simple. On a pu constater dans le produit de la réaction la présence du chlorhydrate d'ammoniaque, du chlorhydrate d'hydroxylamine, de l'acide prussique, du protoxyde d'azote et d'une substance volatile réduisant la solution d'argent (peut-être de l'acide formique). L'hydroxylamine et l'acide formique prennent naissance comme dans les réductions qui viennent d'être décrites, tandis que l'ammoniaque et l'acide prussique seraient des produits de réduction du triamidométhane.

$$\underbrace{CH(NH^2)_3}_{\text{Triamidométhane.}} = 2NH^3 + CHN$$

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 217 et suiv.)

Action des acides sur les dérivés de la série grasse.

Par MM. V. Meyer et J. Locher.

M. Geuther a récemment remarqué que l'acide phosphoreux aqueux transformait le nitroéthane, à la température de 100 degrés, en acide acétique et ammoniaque. Cette réaction a fait supposer aux auteurs (qui avaient observé la transformation du nitroéthane au moyen de l'acide sulfurique en acide acétique et hydroxylamine) que l'acide phosphoreux opérait, comme les autres acides, la séparation du nitroéthane en acide acétique et hydroxylamine, puisqu'il réduisait ensuite ce dernier composé en ammoniaque.

Cette hypothèse est exacte. En effet, lorsqu'on chauffe à 100 degrés le nitroéthane avec son double volume d'acide chlorhydrique aqueux, il se transforme complétement en acide acétique et en chlorhydrate d'hydroxylamine.

Lorsqu'on traite une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine par de l'acide phosphoreux à l'ébullition, il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque.

L'un des auteurs a exprimé la transformation du nitroéthane par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} CH^3 \\ | \quad O \\ C\,\overline{|H^2 - NO + H|}\,OH \end{matrix}\right\} = \underbrace{H^2NOH}_{\text{Hydroxylamine.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C\left\{\begin{matrix} = O \\ - OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.}_{\text{Acide acétique.}}$$

Si cette expression est exacte, les composés nitrés primaires sont seuls capables de réagir de cette manière, tandis que les composés nitrés secondaires ne doivent pas présenter ce caractère.

Dans le but de vérifier la justesse de cette hypothèse, on a chauffé à 150 degrés, dans des tubes scellés, des quantités égales de nitrométhane, nitroéthane, nitropropane primaire et nitropropane secondaire avec leur double volume d'acide chlorhydrique.

Le nitrométhane a donné du chlorhydrate d'hydroxylamine et de l'acide formique, le nitroéthane de l'acide acétique, et le nitropropane primaire de l'acide propionique.

Le nitropropane secondaire s'est transformé en une masse noire et à moitié caractérisée, dans laquelle on a pu observer une grande quantité de chlorhydrate d'ammoniaque.

Au-dessous de 150 degrés, l'acide chlorhydrique est sans action sur les composés nitrés secondaires.

Des recherches subséquentes détermineront dans quelles conditions les composés nitrés secondaires, chauffés avec les acides étendus, donnent lieu à une réaction nette.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 219 et suiv.)

SUR LA NATURE DU CHLORURE DE CHAUX & SA DÉCOMPOSITION SPONTANÉE.

Par M. CHARLES OPL,

Chimiste à la fabrique de soude de Hruschau.

I. — CONSTITUTION DU CHLORURE DE CHAUX.

Ce journal a publié récemment, sur le chlorure de chaux, plusieurs travaux dans lesquels on donne à l'élément décolorant de ce corps la formule empirique $CaOCl^2$ ($CaOCl$ d'après une autre notation). L'ancienne théorie, qui représentait la composition du chlorure de chaux par $CaOCl^2O + CaCl^2$ ($CaO,ClO + CaCl$), est aujourd'hui généralement abandonnée pour le chlorure de chaux en poudre sèche, et ce n'est que pour la solution aqueuse que cette formule est encore maintenue par Richter et Juncker. Ces derniers admettent que, par la dissolution dans l'eau, cette combinaison se dissocie, attendu qu'il se forme de l'acide hypochloreux lorsqu'on mélange une solution de chlorure de chaux étendue et filtrée avec une quantité d'acide (sulfurique, phosphorique) insuffisante pour décomposer la totalité d'hypochlorite. La formation de Cl^2O est due ici, visiblement, à la réaction du chlore développé par l'acide ajouté sur l'hypochlorite non décomposé, réaction qui, ainsi que l'a déjà démontré J. Kolb (1), a lieu d'après l'équation :

$$CaOCl^2 + Cl^2 = CaCl^2 + Cl^2O.$$

Quant à l'opinion de J. Kolb, qu'en outre de la combinaison $CaOCl^2$, le chlorure de chaux renferme encore, comme éléments constitutifs, H^2CaO^2 et de l'eau, elle a été combattue aussi bien par Gœpner que par Richter et Juncker, qui n'admettent pas l'existence d'hydrate de chaux combiné.

Gœpner attribue la présence de l'hydrate calcaire à l'enveloppe que le chlorure de calcium forme autour de chaque particule de l'hydrate, et qui la rend inaccessible à l'action du chlore.

Richter et Juncker attribuent la présence de l'hydrate de chaux libre à l'action hygroscopique du composé $CaOCl^2$ qui s'est formé : ce dernier absorbe toute l'eau libre sans laquelle le chlore n'agit point sur l'hydrate de chaux.

J. Kolb avait supposé aussi que dans la composition du chlorure de chaux il entre 1 molécule d'eau, ce que Gœpner a réfuté en préparant du chlorure de chaux avec moins de $^1/_4$ de molécule d'eau.

Une analyse, par Wilms, d'un chlorure de chaux avec 10 pour 100 d'eau montre également que la combinaison $CaOCl^2$ renferme moins de $^1/_4$ de molécule d'eau.

Cela a été démontré aussi par les expériences de Tschigianjauz, qui a préparé du chlorure de chaux en dirigeant du chlore sec sur de l'hydrate de chaux également sec; dans cette opération, 1 à 2 pour 100 d'eau fut mis en liberté.

Un chlorure de chaux de la composition suivante :

Cl................	=	38.77	pour 100
CaO combiné......	=	30.58	—
CaO libre.........	=	14.58	—
HO, etc...........	=	16.07	—
		100.00	pour 100.

fut conservé pendant trois jours, sous une cloche hermétiquement fermée, sur de l'acide sulfurique concentré et à la température ordinaire. Il perdit :

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, 1868, t. CLXXXVII, p. 55.

Le premier jour..........	4.8 pour 100 de son poids.		
Le deuxième jour.........	4.0	—	—
Le troisième jour.........	1.2	—	—
En tout..........	10.0 pour 100 de son poids,		

et sa composition était devenue :

Cl................	=	38.70	pour 100.
CaO combiné......	=	30.52	—
CaO libre.........	=	21.33	—
HO, etc...........	=	9.45	—
		100.00	pour 100.

La perte se composait donc de :

Chlore..................	3.94	pour 100.
Eau.....................	6.06	—

Le chlorure de chaux retenait moins d'eau que ne l'indique la formule :

$$CaOCl^2, H^2O.$$

Cependant, ici il y a déjà eu décomposition ; à mesure que la dose d'eau diminuait, celle de CaO libre augmentait à peu près de la même quantité. Les tentatives de retirer au chlorure de chaux toute son eau ne sauraient réussir, vu que la décomposition est déjà commencée.

Lorsqu'on mélange du chlorure de calcium neutre et sec avec du chlorure de chaux sec également, il y a immédiatement dégagement de chlore, comme le montrent les expériences suivantes :

I. 10 grammes de chlorure de chaux, à 160 degrés, mélangés avec 5 grammes de chlorure de calcium sec.

II. 10 grammes de chlorure de chaux mélangés avec 10 grammes de chlorure de calcium, et

III. 10 grammes de chlorure de chaux, sans aucun mélange, furent abandonnés pendant deux jours dans un endroit obscur et sec.

L'échantillon I avait encore, au bout de ce temps, 84 degrés ; l'échantillon II, seulement 43°.1 ; tandis que l'échantillon III était resté inaltéré.

Une solution concentrée de chlorure de calcium, qui ne cristallise pas à la température ordinaire, ne développe pas de chlore dans le chlorure de chaux ; avec une solution plus forte, qui cristallisait par le refroidissement, on percevait déjà l'odeur du chlore libre.

Ces expériences prouvent qu'on ne peut retirer au chlorure de chaux toute son eau sans le décomposer. Le fait cité plus haut, que lorsque l'eau d'un chlorure de chaux diminue la dose de son oxyde de calcium augmente, est encore rendu plus frappant par les expériences suivantes :

Un verre, ayant environ 158 millimètres de hauteur et 79 millimètres de largeur, fut rempli, sur une hauteur de 105 millimètres, par une couche d'hydrate de chaux de la composition :

CaO............	=	73.67
Eau, etc.........	=	26.33

qui est celle qu'on emploie dans la fabrication du chlore, et sur cette couche fut dirigé un courant de chlore gazeux lavé à l'eau. Le vase était refroidi avec de l'eau d'environ 18 degrés.

A mesure que le chlore y pénétrait, on voyait augmenter la couche de chlorure de chaux. Au bout des douze premières heures, on obtenait une couche de 42^{mm}.8 ; au bout des douze heures suivantes, une couche de 40^{mm}.6, le courant de chlore n'ayant pas varié ; on n'observa donc pas de différence notable entre des couches de chaux d'une épaisseur plus ou moins grande. De ce chlorure de chaux, on n'analysa que les échantillons suivants :

Échantillon.						
I.	Couche superficielle de............		13	millimètres.		
II.	—	suivante de...............	13	—	à 26	millimètres.
III.	—	—	26	—	55	—
IV.	—	—	53	—	79	—
V.	—	—	83	—	105	—

On prit, en outre, dans la deuxième couche, deux autres échantillons : l'un près du bord du verre, l'autre au milieu. L'analyse avait à doser le chlore actif et l'hydrate de chaux libre. Sous la rubrique H^2O sont comprises aussi toutes les impuretés de l'hydrate de chaux, telles que SiO^2, CO^2, Fe^2O^3, etc.

Les résultats ont été rangés dans le tableau suivant pour qu'on puisse plus facilement les comparer entre eux.

COUCHES DE CHLORURE DE CHAUX	Cl ACTIF	CaO COMBINÉ	CaO LIBRE	H^2O	CALCULÉ POUR 100 PARTIES $CaOCl^2$			H^2O CALCULÉ PAR RAPPORT A L'HYDRATE DE CHAUX EMPLOYÉ
					CaO	H^2O	LES DEUX ENSEMBLE	
I.............	39.23	30.94	8.27	21.56	11.8	30.7	42.5	40.7
II (bord)........	42.26	33.33	6.07	18.34	8.1	24.3	32.4	34.4
II (centre).......	42.04	33.16	11.33	13.47	15.1	17.9	33.0	22.4
III.............	42.60	33.60	8.78	15.02	11.5	19.7	31.2	26.2
IV.............	40.13	31.65	13.92	14.30	19.2	19.9	39.1	23.0
V.............	1.83	1.44	71.90	24.83	....	....	....	25.1

Ces analyses montrent d'abord que la composition du chlorure de chaux varie dans les différentes couches. Les couches supérieures et périphériques sont beaucoup plus riches en eau que les couches inférieures et centrales ; comme l'hydrate de chaux employé contenait partout la même quantité d'eau, il faut qu'il y ait eu déplacement de ce liquide. Par suite de la chaleur développée par l'absorption du chlore, l'eau était vaporisée dans les couches centrales et venait se condenser dans les couches périphériques plus froides. A mesure que l'eau augmente, nous voyons l'hydrate de chaux diminuer de plus en plus, de telle sorte que lorsque la dose d'eau a atteint les 34.4 pour 100 de l'hydrate de chaux employé, on ne trouve plus que 6.07 pour 100 de chaux libre, c'est-à-dire le cinquième de la quantité employée.

La première couche présente un écart par suite de l'eau entraînée, et la dernière, comme étant du chlorure de chaux non saturé.

Si l'on veut obtenir du chlorure de chaux avec peu d'hydrate calcaire libre, il faut y faire arriver beaucoup d'eau ; si, au contraire, on lui retire de l'eau, la dose de chaux augmente.

On ne peut retirer au chlorure de chaux ces deux éléments à la fois, et c'est ce qui confirme en partie l'opinion de J. Kolb qui, en outre de la combinaison $CaOCl^2$, fait entrer dans la constitution de l'élément décolorant de l'hydrate de chaux et de l'eau.

La combinaison $CaOCl^2$ ne paraît pas pouvoir exister par elle-même, et pour lui donner de la stabilité une certaine quantité d'eau est nécessaire ; cette quantité doit être d'autant plus grande que l'hydrate de chaux libre est moins abondant.

L'ensemble de la chaux et de l'eau nécessaire pour la stabilité du composé $CaOCl^2$ augmente avec la température ; donc un chlorure de chaux préparé à une température élevée sera toujours plus faible.

Cette manière de voir est confirmée par une expérience exécutée comme celle qui précède, mais avec cette différence que, pendant l'absorption du chlore, le vase avec l'hydrate de chaux était placé dans de l'eau à 44 degrés. (Voir le tableau ci-après (p. 514.)

Dans ces analyses, nous voyons également qu'à mesure que l'eau augmente, la chaux libre disparaît, et ici la somme des deux substances est plus considérable que dans l'expérience précédente.

Les observations que nous venons de citer, nous ne pensons nullement les ériger dès maintenant en une loi ; pour cela, il faudrait encore bien d'autres analyses plus approfondies. L'utilité de ce qui précède consistera à faire mieux comprendre la décomposition spontanée du chlorure de chaux.

COUCHES DE CHLORURE DE CHAUX	Cl	CaO COMBINÉ	CaO LIBRE	H^2O	CALCULÉ POUR 100 PARTIES $CaOCl^2$		
					CaO	H^2O	LES DEUX ENSEMBLE
I..............	37.66	29.70	5.50	27.14	8.2	40.3	48.5
II..............	38.29	30.20	11.33	20.18	16.5	29.5	46.0
III (bord)........	38.64	30.50	11.33	19.53	16.4	28.2	44.6
III (centre)......	38.77	30.58	15.33	15.32	22.1	21.1	44.2
IV..............	38.64	30.50	14 51	16.30	21.0	23.6	44.6

II. — Décomposition spontanée du chlorure de chaux.

C'est un fait bien connu que, dans le chlorure de chaux du commerce, la dose du chlore actif varie après un temps plus ou moins long et que ce chlorure se décompose spontanément.

Cette décomposition peut être due à la réaction de ses éléments constitutifs, et comme on ne peut pas le soustraire complétement à l'influence de l'air, de l'acide carbonique, de la chaleur, de la vapeur d'eau et de la lumière, ces agents contribuent sans doute aussi à le décomposer. L'oxygène et l'azote de l'air n'ont aucune action ; l'acide carbonique et la vapeur d'eau réagissent, au contraire, avec énergie.

Le chlorure de chaux sec est un corps extrêmement hygroscopique, qui attire avidement l'humidité de l'air et s'échauffe. Lorsqu'on le triture avec de l'eau, la température s'élève également d'une manière notable, et d'autant plus qu'il y a moins d'eau absorbée.

La combinaison $CaOCl^2$ semble — comme le chlorure de calcium — former avec l'eau plusieurs hydrates dont la nature pourrait peut-être s'expliquer par la quantité de chaleur développée.

L'acide carbonique sec n'agit, d'après Gœpner, que très-peu sur le chlorure de chaux sec ; il agit, au contraire, très-énergiquement sur le chlorure de chaux humide. Il y a dégagement de chaleur et il se forme du chlore gazeux d'après la formule :

$$CaOCl^2 + CO^2 = CaCO^3 + Cl^2.$$

Une solution de chlorure de chaux, traitée par l'acide carbonique, forme aussi, par décomposition partielle, de l'acide hypochloreux.

L'influence de la chaleur sur le chlorure de chaux est bien démontrée par les expériences suivantes :

I. — Un chlorure de chaux de 107 degrés, exposé sur de l'acide sulfurique concentré, à une température de 37°.5, pendant six jours, perdit 14.2 pour 100, dont 10.8 pour 100 d'eau et 3.4 pour 100 de chlore ; il s'était formé, en même temps, de petites quantités de chlorate de chaux :

$$Ca(ClO^3)^2 \quad \text{ou} \quad \mathit{CaO.ClO^5}$$

II. — Un chlorure de chaux contenant 36.7 pour 100 de chlore actif, ayant été chauffé lentement à 100 degrés dans une coupe de porcelaine, au bain-marie, il se dégagea seulement du chlore gazeux.

Le résidu renfermait :

Chlore à l'état de $CaOCl^2$..........	=	24.10 pour 100.
— — $CaCl^2$..........	=	0.47 —
— — $CaCl^2O^6$........	=	0.46 —
Chlore à l'état de perte.....	=	11.67 pour 100.

III. — Le même chlorure de chaux, chauffé au bain de sable à 200 degrés, donna du chlore et il se forma des traces de chlorate de chaux.

Le résidu contenait :

Chlore à l'état de $CaOCl^2$.........	=	..... pour 100.
— — $CaCl^2$...........	=	29.1 —
— — $CaCl^2O^6$.........	=	Des traces.
Perte { en oxygène..........	=	6.4 pour 100.
Perte { en chlore...........	=	7.6 —

IV. — Un chlorure de chaux de 38.53 pour 100, chauffé rapidement dans une coupe de platine, donna également du chlore et de l'oxygène.

Dans le résidu, on trouva :

Chlore à l'état de $CaOCl^2$.........	=	..... pour 100.
— — $CaCl^2$...........	=	37.32 —
— — $CaCl^2O^6$.........	=	..... —
Perte { en chlore...........	=	1.21 pour 100.
Perte { en oxygène..........	=	8.12 —

V. — Du chlorure de chaux de 107 degrés, exposé dans une atmosphère saturée d'humidité, à 37°.5 centigrades, pendant six jours, donna seulement de l'oxygène sans aucune trace de chlore.

On trouva, dans le reste :

Chlore à l'état de $CaOCl^2$.........	=	29.5 pour 100.
— — $CaCl^2$...........	=	4.5 —
— — $CaCl^2O^6$.........	=	Forte réaction.
Perte en oxygène............	=	1.0 pour 100.

VI. — Une solution de chlorure de chaux, chauffée, dégage seulement de l'oxygène ; il se forme aussi, comme produit secondaire, un peu de chlorate de chaux, d'après la formule :

$$6\,CaOCl^2 = CaCl^2O^6 + 5\,CaCl^2.$$

VII. — Un chlorure de chaux de 36.7 pour 100, bouilli pendant six heures en solution étendue, a éprouvé une altération constatée de la manière suivante :

Chlore à l'état de $CaOCl^2$.........	=	15.6 pour 100.
— — $CaCl^2$...........	=	20.8 —
— — $CaCl^2O^6$.........	=	0.3 —
Perte en oxygène............	=	4.6 pour 100.

Une solution de chlorure de chaux non filtrée se colore en rose par l'ébullition, par suite de la formation d'acide ferrique au moyen de l'oxyde de fer contenu dans l'hydrate de chaux employé ; elle se décompose aussi un peu plus rapidement que la solution filtrée.

Une solution non filtrée avait à l'ébullition 100°.0; la solution non filtrée avait 101°.5.

Après l'ébullition, la première n'avait plus que 76 degrés ; la solution filtrée avait encore 82 degrés.

La décomposition du chlorure de chaux par la chaleur, en l'absence de toute humidité, a donc lieu d'après la formule :

$$CaOCl^2 = CaO + Cl^2.$$

En présence de l'eau, la réaction est :

$$CaOCl^2 = CaCl^2 + O.$$

Il se forme, en outre, du chlorate de chaux.

L'influence de la lumière sur le chlorure de chaux est mise en évidence par les expériences suivantes :

I. — Un chlorure de chaux de 107 degrés fut placé sur de l'acide sulfurique et exposé, pendant six jours, aux rayons directs du soleil. Il renferma :

Chlore à l'état de $CaOCl^2$........	=	27.4 pour 100.
— — $CaCl^2O^6$.......	=	De faibles traces.
Perte { en chlore.........	=	6.55 pour 100.
Perte { en eau............	=	7.35 —

La chaleur des rayons solaires et l'air sec auraient, en agissant seuls, produit le même résultat ; on ne peut donc rien attribuer à l'action spéciale de la lumière.

II. — Du chlorure de chaux sec fut exposé, dans l'air humide, pendant six jours, aux rayons du soleil. Après l'insolation, ce chlorure avait une forte odeur d'ozone; il avait absorbé 22 pour 100 d'eau et renfermait :

Chlore à l'état de	$CaOCl^2$	=	30.7 pour 100.
— —	$CaCl^2$	=	2.0 —
— —	$CaCl^2O^6$	=	Fortes traces.
— —	$CaCl^2O^4$	=	0.02 pour 100.

III. — Une solution concentrée du même chlorure de chaux, exposée pendant le même temps au soleil, avait subi les altérations suivantes :

Chlore à l'état de	$CaOCl^2$	=	24.37 pour 100.
— —	$CaCl^2$	=	8.24 —
— —	$CaCl^2O^6$	=	0.46 —
— —	$CaCl^2O^4$	=	0.13 —
Perte en oxygène		=	1.18 pour 100.

Le dégagement d'ozone était beaucoup plus considérable que dans l'expérience II. On voyait des bulles nombreuses monter à la surface du liquide.

Si l'on expose une couche mince de chlorure de chaux à l'action de l'air humide, de l'acide carbonique et de la lumière diffuse, il y a dégagement de chlore et d'oxygène sans formation de Cl^2O^3, et le chlorure de chaux se colore en rose; cette coloration, en se continuant, indique le progrès de la décomposition qui, d'ailleurs, avance très-rapidement.

Deux échantillons de chlorure de chaux de 104 degrés furent étendus dans des coupes de verre, dont l'une était placée près de la fenêtre et l'autre dans un endroit sombre.

	AUGMENTATION DE POIDS	
	de l'échantillon éclairé.	de l'échantillon non éclairé.
1 jour	36.4 pour 100.	20.0 pour 100.
2 —	52.7 —	45.3 —
3 —	63.2 —	54.8 —

L'échantillon non éclairé avait encore 120 degrés, rapportés à son poids primitif; l'échantillon éclairé renfermait :

Chlore à l'état de	$CaOCl^2$	=	5.69 pour 100.
— —	$CaCl^2$	=	11.91 —
— —	$CaCl^2O^4$	=	0.60 —
Perte	en chlore	=	14.8 pour 100.
	en oxygène	=	2.7 —

La décomposition du chlorure de chaux par la lumière est analogue à sa décomposition par la chaleur; seulement, à la lumière solaire, il y a formation d'acide chloreux.

Dans l'analyse des chlorures de chaux ainsi décomposés, où il y avait à doser de l'acide chlorique, de l'acide chloreux et du chlore de la combinaison $CaOCl^2$ et du chlorure de calcium, on a procédé de la manière suivante :

Dans une solution normale d'acide arsénieux, faite d'après la méthode de Gay-Lussac, on introduit une quantité déterminée de la solution du chlorure de chaux; l'acide arsénieux n'agit que sur le chlore de $CaOCl^2$. On y fait alors arriver une quantité connue d'une solution d'indigo jusqu'à ce qu'elle ne soit plus décolorée par l'acide chloreux; ensuite, on fait le dosage de l'acide arsénieux non décomposé, au moyen de la solution d'un bon chlorure de chaux dont la composition est connue. Le chlore total et celui de l'acide chloreux sont dosés dans un autre échantillon : on chauffe avec de l'ammoniaque et on détruit ainsi tous les composés oxygénés, excepté l'acide chloreux; de sorte que, par un dosage à la solution d'argent, on obtient tout le chlore, moins celui de l'acide chloreux; en évaporant et calcinant le résidu, on a le chlore total du chlorure de chaux. Pour la pratique, cette méthode fournit des résultats suffisants.

Considérons maintenant la modification du chlorure de chaux lorsqu'il se décompose spontanément.

Lorsque du chlorure de chaux emballé dans des tonneaux commence à se décomposer, et à mesure que la décomposition continue, on remarque l'apparition d'une odeur de chlore : le contenu des tonneaux se transforme en une sorte de bouillie grasse, ou bien se ramasse en grumeaux plus ou moins volumineux, dont le noyau est formé par une matière grasse et molle ou par des cristaux granuleux analogues à des grains de sable.

Deux échantillons d'un chlorure de chaux en décomposition partielle ont donné à l'analyse :

		Échantillon I, humide, à l'état de bouillie.	Échantillon II, sec, mais renfermant des grumeaux granuleux.
Chlore à l'état de $CaOCl^2$	=	22.4 pour 100	21.5 pour 100.
— — $CaCl^2$	=	4.4 —	11.1 —
— — $CaCl^2O^6$	=	0.2 —	1.0 —
Chlore total	=	27.0 pour 100.	33.6 pour 100.

Pour l'échantillon II, on put constater qu'à l'état non décomposé il renfermait 34 pour 100 de chlore actif. La perte qu'éprouve le chlorure de chaux par la décomposition spontanée consiste donc principalement en gaz oxygène ; celle de chlore se manifeste par l'odeur qui se dégage, mais elle n'a jamais été déterminée quantitativement. Il y avait aussi, dans les deux échantillons, formation, en petite quantité, de chlorate de chaux, fait déjà observé antérieurement par Kolb.

L'action de la chaleur fait subir au chlorure de chaux une décomposition entièrement analogue à celle qui précède.

Comme des décompositions spontanées du chlorure de chaux ne se présentent qu'en plein été, il y a déjà une forte présomption que l'influence de la chaleur ne doit pas y être étrangère. Cependant, la chaleur atmosphérique ne saurait être considérée comme la seule cause du phénomène, car, dans ce cas, il faudrait qu'en été tous les chlorures de chaux fussent rendus hors d'usage, ce qui heureusement n'a pas lieu.

Il y a donc nécessairement coopération d'une autre cause, laquelle ne doit être cherchée nulle part ailleurs que dans la composition du chlorure de chaux, dans les réactions mutuelles de ses éléments.

Si l'on mesure la température d'un chlorure de chaux au moment où il sort de la chambre d'absorption, on trouve qu'elle est la même que celle de la chambre, qui est, le plus souvent, un peu supérieure à celle de l'air ambiant ; mesure-t-on de nouveau, quelques heures après, on trouve que le chlorure de chaux, au lieu de se refroidir, s'est, au contraire, notablement échauffé.

Les tableaux suivants contiennent des observations sur l'échauffement spontané de chlorures de chaux pris dans diverses chambres et à des températures variables de l'atmosphère.

Observation du 20 mai 1874.

TEMPÉRATURE ATMOSPHÉRIQUE : 16° RÉAUMUR (20° centigrades)

CHLORURE DE CHAUX PRIS DANS LES CHAMBRES	TEMPÉRATURE DU CHLORURE DE CHAUX	
	AU SORTIR DE LA CHAMBRE	VINGT HEURES PLUS TARD
I	22° Réaumur.	25° Réaumur.
II	23 —	29 —
III	21 —	30 —
IV	23 —	29.5 —
V	23 —	26 —
VI	25 —	29 —

Observation du 5 novembre 1874.

TEMPÉRATURE ATMOSPHÉRIQUE : 5° RÉAUMUR (6°.25 centigrades)

CHLORURE DE CHAUX PRIS DANS LES CHAMBRES	TEMPÉRATURE DU CHLORURE DE CHAUX	
	AU SORTIR DE LA CHAMBRE	CINQ HEURES PLUS TARD
I	12°.5 Réaumur.	12°.5 Réaumur.
II	13.5 —	14.5 —
III	13.5 —	16 —
IV	12 —	14 —
V	13 —	14 —
VI	....	....

Observation du 16 septembre 1874.

TEMPÉRATURE ATMOSPHÉRIQUE : 14° RÉAUMUR (17°.5 CENTIGRADES).

CHAMBRES	DEGRÉS DU CHLORURE DE CHAUX	TEMPÉRATURE DU CHLORURE DE CHAUX		
		AU SORTIR DE LA CHAMBRE	CINQ HEURES APRÈS	VINGT HEURES APRÈS
I............	100	19° Réaumur.	19° Réaumur.	22° Réaumur.
II............	100	21.25 —	22.25	21.5 —
III............	100	23 —	23.5 —	24.75 —
IV............	110	21.25 —	23.5 —	21.75 —
V............	110	20.25 —	22.5 —	23.5 —
VI............	110	18.75 —	20.75 —	20.5 —
VII............	104	20 —	24.5 —	24.5 —
VIII............	104	19.25 —	22.25 —	21 —
IX............	104	20.5 —	25.5 —	23.5 —
X............	95	21 —	22 —	23 —

Au sortir des chambres, le chlorure de chaux fut placé dans des caisses en bois ; il s'échauffa d'autant plus que la couche en était plus épaisse. On a observé des élévations de température de 19 à 25° centigrades au-dessus de celle de l'atmosphère. D'où pouvait provenir cette augmentation notable de chaleur? On serait tenté de l'attribuer à l'absorption de l'humidité, vu qu'en attirant de l'eau, le chlorure de chaux s'échauffe.

Un thermomètre étant enfoncé dans du chlorure de chaux, si on le retire de façon à ce qu'un peu de chlorure reste adhérent à la boule, on voit aussitôt la colonne monter au contact de l'air. Mais, dans ce cas, l'échauffement devrait se propager de dehors en dedans, ce qui n'a pas lieu, et, de plus, du chlorure hermétiquement fermé ne devrait pas s'échauffer.

D'un chlorure de chaux venant directement de la chambre, on mit une certaine quantité dans une caisse de bois ouverte et une autre quantité dans un verre fermé hermétiquement.

MOMENT DE L'OBSERVATION	TEMPÉRATURE DU CHLORURE DE CHAUX	
	DANS LA CAISSE	DANS LE VERRE
Au sortir de la chambre..........	18° Réaumur.	17°.8 Réaumur.
2 heures plus tard..........	20.75 —	21.5 —
4 — —	24.5 —	25.0 —
6 — —	26.75 —	27.0 —
8 — —	26.75 —	27.0 —
24 — —	23.0 —	19.0 —
48 — —	18.0 —	19.0 —

Le même échauffement se produit donc aussi sans l'intervention de l'humidité de l'air ; en conséquence, la cause véritable doit, comme nous l'avons déjà dit, résider dans la composition chimique du chlorure de chaux, c'est-à-dire dans la réaction entre ses propres éléments.

Le chlorure de chaux ne s'échauffe pas s'il est abandonné dans la chambre même ; ce n'est que lorsqu'on le transporte au dehors et qu'on le mélange que l'élévation de sa température se fait sentir.

On a rempli deux caisses avec du chlorure de chaux provenant de la même chambre ; dans la première caisse, on n'a pas remué ; dans la seconde, la poudre a été vivement agitée.

MOMENT D'OBSERVATION	CAISSE I NON AGITÉE	CAISSE II AGITÉE
Au sortir de la chambre..........	16° Réaumur.	19° Réaumur.
1 heure plus tard..............	18 —	21.3 —
2 — —	18.3 —	23 —
3 — —	18.5 —	25 —
5 — —	18.5 —	27.5 —
7 — —	18.7 —	28.5 —
14 — —	19.1 —	26.5 —
24 — —	19.1 —	22.2 —
48 — —	18.5 —	18.5 —

Le chlorure agité s'était notablement échauffé; la température de l'autre ne s'éleva que lorsqu'on l'agita également.

Le tableau suivant montre l'élévation de température de ces mêmes chlorures, soumis tous deux à une agitation énergique.

MOMENT D'OBSERVATION APRÈS LA SORTIE DE LA CHAMBRE	CAISSE I AGITÉE UNE FOIS	CAISSE II AGITÉE POUR LA SECONDE FOIS
48 heures......................	17°.5 Réaumur.	17°.5 Réaumur.
49 —	18.5 —	18.0 —
50 —	19.0 —	18.5 —
54 —	23.0 —	19.8 —
57 —	24.5 —	19.8 —
72 —	22 —	18 —
96 —	18 —	17 —

L'échauffement du chlorure qui n'avait été retourné qu'une seule fois a donc été plus considérable que celui du chlorure qui l'avait été une seconde fois; on a remarqué, en général, que par l'agitation fréquente la propriété de s'échauffer finit par disparaître tout à fait; on peut en voir un exemple par le tableau suivant:

MOMENT APRÈS LA SORTIE DE LA CHAMBRE	TEMPÉRATURE EN DEGRÉS RÉAUMUR	BIEN REMUÉ A PLUSIEURS REPRISES		REMUÉ DE NOUVEAU	
		HEURES	TEMPÉRATURE	HEURES	TEMPÉRATURE
0 heures.....	16.75	72	16.0	120	15.2
1 —	17.75	73	17.1	121	15.2
3 —	20	75	18.0	122	15.7
5 —	22.75	78	18.2	124	15.9
12 —	25.25	83	18.2	128	16.0
24 —	22	96	17.0	144	16.0
48 —	18	120	15.2	156	15.7
72 —	16.75	...	....	...	....

Ces expériences montrent que l'échauffement spontané du chlorure de chaux commence par suite de l'agitation; ce que l'on peut expliquer par la composition du chlorure, variable

d'une couche à l'autre. Ainsi que nous l'avons dit, pendant l'absorption du chlore, l'eau de l'hydrate de chaux est déplacée et il se forme des couches aqueuses et des couches pauvres en eau.

Dans les chambres mêmes, les couches superficielles du chlorure de chaux renferment plus d'eau que les profondes, comme on peut le voir par les analyses suivantes :

CHLORE A L'ÉTAT DE	COUCHE SUPÉRIEURE — PROFONDEUR : 13 MILLIMÈTRES	COUCHE MOYENNE — PROFONDEUR : 52 MILLIMÈTRES	COUCHE INFÉRIEURE
$CaOCl^2$..........	35.59 pour 100	37.24 pour 100	14.8 pour 100
$CaCl^2$..........	2.18 —	1.30 —	0.4 —
$CaCl^2O^6$.........	0.00 —	0.00 —	0.0 —
H^2O.............	22.03 —	7.42 —	17.4 —

20 grammes de chlorure de chaux de la couche superficielle, mélangés avec 50 centimètres cubes d'eau, élèvent leur température de 5°.2 Réaumur (6°.5 centigrades).
20 grammes de la couche moyenne l'élèvent de 8° Réaumur (10° centigrades).
20 grammes de la couche inférieure l'élèvent de 3°.2 Réaumur (4° centigrades).

D'après le calcul de la chaleur produite, pour des quantités égales de chlorure de chaux, la température la plus élevée est celle de la couche moyenne. Il peut donc se dégager de la chaleur par le mélange de la couche superficielle avec la moyenne, comme cela a lieu lorsque de l'acide sulfurique concentré est mélangé avec de l'acide plus faible.

Température du mélange de chlorure de chaux à 15°.5 Réaumur (19°.4 centigrades).

COUCHES		
I et II	I et III	II et III
17°.5 Réaumur.	15°.5	17°.5
17.5 —	15.5	17.5
17.2 —	15.8	17.0
17.2 —	16.1	16.5
16.5 —	16.8	16.5

L'élévation de température n'a pas été considérable parce qu'on a opéré sur des quantités très-petites ; on voit, cependant, que c'est la couche moyenne, la plus sèche, qui est la cause de l'accroissement du calorique.

Gœpner dit qu'un chlorure de chaux qui renferme peu d'eau est un corps hygroscopique très-énergique qui absorbe avidement l'humidité de l'air ; il peut donc retirer de l'eau à un hydrate multiple de $CaOCl^2$ et le transformer, en dégageant de la chaleur, en hydrates plus simples.

Que cette hydratation de la combinaison $CaOCl^2$ soit la cause de la décomposition du chlorure de chaux, c'est ce dont on ne saurait douter si l'on considère que, comme nous l'avons dit plus haut, du chlorure empaqueté dans des tonneaux se maintient souvent, pendant des semaines, à une température de 15 à 20° Réaumur (19 à 25° centigrades) au-dessus de l'atmosphère, ce qui, dans les grandes chaleurs de l'été, fait 30 à 35° Réaumur (37°.5 à 43°.75 centigrades).

Dans une expérience précédente, on a montré que lorsqu'on expose un chlorure de chaux pendant longtemps à une température de 30° Réaumur, il se décompose de la même manière que lorsqu'il est abandonné à lui-même ; ce fait est encore confirmé par l'expérience suivante :

On a analysé l'air du flacon bien bouché, dans lequel le chlorure de chaux, qui y avait été introduit immédiatement après la sortie de la chambre, s'est échauffé à 27° Réaumur ; on a

trouvé dans cet air 24 pour 100 d'oxygène, ce qui prouve que, déjà à cette température, il y a eu décomposition d'après la réaction :

$$CaOCl^2 = CaCl^2 + O.$$

Le chlorure de calcium, qui se forme dans cette circonstance, est beaucoup plus hygroscopique que la combinaison $CaOCl^2$; il lui enlèvera l'eau nécessaire pour sa constitution et dégagera du chlore gazeux ; ou bien, s'il y a accès d'air suffisant, il développera de la chaleur en fixant de l'eau. Une partie du chlorure de chaux sera alors décomposée en chlorure de calcium et en oxygène ; cette décomposition se propagera ainsi de plus en plus, et tout le chlorure de chaux finira par se transformer en une masse onctueuse de chlorure de calcium ou, si le contact de l'air est devenu insuffisant, en une masse grise constituée par une agglomération de cristaux granuleux de chlorure de calcium.

Pour J. Kolb, la cause par laquelle une décomposition, intervenue par un moyen inconnu, continue à se propager dans la masse du chlorure de chaux, est la formation de chlorate de chaux qui serait accompagnée d'un dégagement de chaleur.

D'après de nombreuses analyses, le chlorate de chaux ne joue ici qu'un rôle secondaire, et sa formation, d'ailleurs, ne pouvait donner lieu qu'à une élévation de température peu considérable.

Mais y a-t-il, en réalité, augmentation de chaleur pendant la décomposition d'un chlorure de chaux? Pour savoir à quoi s'en tenir sous ce rapport, on chauffa lentement, au bain-marie, un verre avec du chlorure de chaux dans lequel on avait enfoncé un thermomètre. Au moment où la température du bain était de 80° Réaumur (100° centigrades), celle du chlorure était de 82° Réaumur (102°.5 centigrades).

Dans une seconde expérience, pour une température de 65 degrés dans le bain, celle du chlorure était déjà montée à 68 degrés.

Maintenant, cette chaleur est-elle due à la décomposition :

$$CaOCl^2 = CaCl^2 + O$$

ou bien à la formation du chlorate de chaux? c'est ce qu'on ne saurait encore décider. Mais d'où qu'elle provienne, il est certain qu'elle sera une des causes de la continuation d'une décomposition initiale.

La décomposition complète du chlorure de chaux peut être amenée aussi par une température basse, pourvu que son action se prolonge, c'est ce dont on a pu se convaincre dans les chambres d'absorption mêmes.

A une température ambiante de 15° Réaumur, une chambre de chlorure de chaux montre, pendant l'absorption, 20 à 28° Réaumur.

Dans les coins de la chambre, par suite d'un nettoyage défectueux, il y avait une certaine quantité de chlorure de chaux qui y avait séjourné pendant plusieurs productions et, par suite, avait été exposée pendant longtemps à la température de la chambre. Ce chlorure de chaux avait un aspect qui témoignait d'une profonde altération ; au toucher, il était comme du sable, et devenait rapidement humide à l'air.

L'analyse y a trouvé :

Chlore à l'état de $CaOCl^2$.........	=	31.16 pour 100.
— — $CaCl^2$..........	=	21.93 —

plus une trace de chlorate de chaux.

Dans les coins les plus extrêmes de la chambre, on a trouvé des cristaux hyalins, parfaitement développés, de chlorure de calcium qui atteignaient 13 millimètres ; de chlorure de chaux, il n'y avait plus de trace.

Pour la production d'un bon chlorure de chaux, la température des chambres d'absorption est d'une importance extrême : plus cette température est basse, mieux cela vaut. L'expérience prouve que l'hiver est l'époque de l'année la plus favorable pour la fabrication du chlorure de chaux.

Dans des chambres chaudes, on ne peut pas produire de chlorure de chaux fort, car il s'échauffe très-facilement, lorsqu'on le mêle, et se décompose.

A une haute température, la composition du chlorure varie moins d'une couche à l'autre, et, par suite, le passage de l'eau à travers ces couches sera beaucoup plus facile.

A une température de production de 15° Réaumur, le chlorure de chaux diffère déjà, par sa consistance et son aspect, d'un chlorure produit à une température de 25 degrés. Le premier forme, dans la chambre, une couche ferme, se laissant écraser en une poussière fine et sèche; le second, au contraire, est une poudre lâche et humide, dégageant une forte odeur de chlore. En se refroidissant, cependant, jusqu'à 77° Réaumur environ, ce dernier chlorure devient également sec et pulvérulent; changement dû peut-être à la cristallisation du chlorure de calcium qu'il renferme ou à celle de la combinaison :

$$CaOCl^2 + xH^2O.$$

Pour donner au chlorure de chaux de la force et de la stabilité, il faut, pendant la fabrication, observer les points suivants :

1° Employer du chlore affranchi d'*acide chlorhydrique* et d'*acide carbonique*, et le faire arriver dans les chambres aussi froid que possible.

2° Mélanger l'hydrate de chaux très-pur, et exempt de chlorate, avec autant d'eau que cela peut se faire sans inconvénient pour le tamisage.

3° Maintenir les chambres, pendant l'absorption, à une température aussi basse que possible, et qui ne dépasse pas 20° Réaumur, et leur donner une forme qui en rende le nettoyage facile.

4° Au sortir des chambres, abandonner le chlorure de chaux dans des caisses pourvues de couvercles et l'y retourner souvent, avec une pelle, jusqu'à ce qu'il se refroidisse au moins à 17° Réaumur avant d'être enfermé dans les tonneaux.

Si, dans les chaudes journées de l'été, le chlorure de chaux est transporté directement des chambres dans les tonneaux, il sera décomposé infailliblement; c'est là un fait que j'ai souvent eu l'occasion d'observer. La décomposition est quelquefois si rapide que le chlorure perd toute son énergie; il se colore alors en rose.

En remplissant la dernière des conditions qui précèdent, ce qui peut être fait sans grandes difficultés, on empêchera totalement « la décomposition du chlorure de chaux » qui cause tant de perte aux industriels et qui a été l'objet de tant de discussions entre les chimistes.

(*Dingler's Polytechnisches Journal.*)

COMMUNICATIONS

DU

LABORATOIRE DE L'ÉCOLE INDUSTRIELLE DE NUREMBERG

au *Journal für praktische Chemie.*

Manière de découvrir la présence de l'acide nitreux et de l'acide nitrique dans l'eau.

Par M. HERMANN KÆMMERER.

Dans le journal de Frésénius (1) et dans le petit guide pour l'analyse chimique de l'eau, inséré dans le calendrier médical du docteur Martius, j'ai publié une note relative aux procédés qui permettent de découvrir avec certitude la présence de l'acide nitreux dans l'eau. Je me suis proposé de démontrer que le bleuissement d'une eau naturelle, après affusion d'*acide acétique* et d'*empois à l'iodure de potassium*, doit seul être considéré comme l'indice de la présence de l'acide nitreux dans cette eau; j'ai voulu prouver qu'il ne faut pas attacher la même importance à la coloration bleue que l'on peut observer, après avoir fait usage du *même empois* et de l'*acide sulfurique*. Que l'acide sulfurique, en effet, réagissant sur les nitrates, mette l'acide nitrique en liberté, au sein de la liqueur; que ce dernier soit

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XII, p. 377.

ensuite réduit par des matières organiques : ne sera-t-on pas tenté de croire que l'acide nitreux préexistait dans des eaux qui, avant cet essai, n'en renfermaient pas une trace?

J'ai rapporté à ce sujet des observations personnelles : souvent de l'eau de source, dans laquelle l'acide acétique et l'empois ioduré ne faisaient poindre aucune coloration, commençait au contraire à bleuir légèrement, quelques minutes après l'addition de l'acide sulfurique, et présentait bientôt une nuance très-foncée. J'ai expliqué cette réaction par l'hypothèse que ces eaux, dépourvues d'acide nitreux, mais riches en acide nitrique et en matières organiques, étaient le siége d'une réduction de l'acide azotique mis en liberté par le réactif lui-même. Cette interprétation m'a mis sur la voie du procédé suivant, par lequel on décidera, sans incertitude, entre l'acide nitreux et l'acide nitrique. Verser d'abord de l'acide acétique et une solution d'empois à l'iodure de potassium; si l'eau ne bleuit pas, ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique, mais pas davantage. Une coloration bleue, qui s'assombrit avec rapidité, se révèle-t-elle dans le liquide, elle accuse la présence simultanée des nitrates et des matières organiques facilement décomposables; il faut enfin ajouter de l'étain en poudre pour apprécier l'intensité du bleuissement, la quantité de nitrates contenue dans le liquide.

Mes assertions ont provoqué diverses objections auxquelles je me propose de répondre ici.

C'est d'abord R. Frésénius qui, dans le numéro même de son journal, où ma notice est insérée, a publié une communication sur ce sujet. S'appuyant sur mes données, il estime comme moi que l'acide acétique est seul propre à mettre l'acide nitreux en liberté, mais il pense que la méthode d'essai directe n'est pas assez sensible; il recommande donc de *distiller*, après addition d'acide acétique, et de recueillir le liquide sur de l'empois à l'iodure de potassium, additionné d'acide acétique : on parviendrait ainsi, selon Frésénius, à déceler des quantités d'acide nitreux beaucoup plus faibles que celles appréciables par mon procédé.

Plus tard Fischer (1) a publié une série de recherches, par lesquelles il aurait prouvé que ma méthode pour reconnaître l'acide nitreux est *impraticable*, par défaut de sensibilité. D'autre part, Fischer recommande le procédé de Frésénius « comme le plus digne de confiance et comme le plus sensible de tous ceux qui aient été publiés jusqu'à ce jour. »

La méthode proposée par Frésénius nous conduit d'abord à nous demander si la grande sensibilité qu'il attribue au procédé distillatoire n'est pas rachetée par d'autres causes d'erreur. Il peut s'en présenter plusieurs :

1° Réduction des nitrates et formation d'acide nitreux, sous l'influence de la chaleur : la méthode de Frésénius peut donc, elle aussi, conduire à *trouver de l'acide nitreux dans des liquides qui n'en renfermaient pas au début des essais.*

2° L'acide nitreux, mis en liberté par l'acide acétique, peut *se réduire, pendant l'ébullition, à l'état de bioxyde d'azote, d'azote ou d'ammoniaque, et par suite échapper aux recherches, lors même que les liquides analysés en contiennent des quantités considérables.*

Frésénius n'a pas soulevé ces objections et ne les a soumises à aucun contrôle. Elles ont également échappé à Fischer, qui n'en a pas tenu compte dans ses tentatives de démonstration.

Déjà depuis longtemps, chargé par les autorités de cette ville d'exécuter des analyses d'eaux par centaines, j'avais été frappé de ces difficultés, dans le cours des essais. Avant cette époque, quelques observateurs, expérimentant sur des eaux chargées de matières organiques en putréfaction, en avaient empli des bouteilles qu'ils avaient ensuite bouchées à la température ordinaire; ils avaient constaté que l'acide nitreux disparaît complétement en un jour et que l'acide nitrique peut considérablement diminuer. En outre, j'avais souvent constaté la présence de quantités surprenantes d'acide nitreux, en versant de l'acide acétique sur les résidus de l'ébullition des eaux dans la cornue ou de leur évaporation dans la capsule, à 100 degrés; j'avais vu s'élever les vapeurs brunes caractéristiques, bien qu'en faisant usage soit de l'acide acétique et de l'empois à l'iodure de potassium, soit de l'acide sulfurique et du même empois, il n'eût pas été possible de déceler l'acide nitreux par le bleuissement immédiat de l'eau analysée.

Les assertions de Frésénius m'ont donné lieu de préciser mes observations, et je les ai

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXII, p. 405.

répétées d'une façon décisive, dans l'analyse de six eaux de sources, exécutée pendant les derniers mois qui viennent de s'écouler. La coloration verdâtre indiquait, au premier abord, les matières organiques dans ces eaux, et quelques personnes m'assurèrent que la viande, par la cuisson, s'y colorait en rouge. Essayées directement par l'acide acétique et l'empois ioduré, elles n'avaient pas changé d'aspect, quinze minutes plus tard; on ajouta de l'acide acétique et de la poussière de zinc : un bleuissement intense apparut.

On fit bouillir 5 décilitres de chacune de ces eaux dans un gobelet de verre, au point de réduire le volume primitif à 500 centimètres cubes, et l'on recommença l'essai par l'acide acétique et l'empois ioduré. *Quatre épreuves donnèrent immédiatement un fort bleuissement, deux d'entre elles une coloration violette.* Les résidus solides d'évaporation de deux de ces eaux, traités par l'acide acétique, dégagèrent des vapeurs d'un rouge brun; sous leur influence, le papier imbibé d'empois à l'iodure de potassium prit une coloration intense; du reste, la couleur et l'odeur étaient suffisamment caractéristiques.

De ces essais, il résulte avec une certitude complète que l'*acide nitreux peut se former par l'ébullition dans des eaux souillées à la fois par de l'acide nitrique et des matières organiques.* C'est là le cas qui se présente le plus fréquemment! *Aussi la méthode indiquée par Frésénius pour reconnaître l'acide nitreux, dans les analyses d'eaux, peut-elle occasionner de fréquentes erreurs et doit-elle être déclarée mauvaise à cet égard.*

Ces observations permettaient donc de regarder la méthode de Frésénius comme impraticable; aussi m'a-t-il paru inutile de vérifier les autres causes d'erreurs possibles que j'ai déjà signalées.

Il n'existe donc qu'une réaction certaine pour reconnaître l'acide nitreux dans l'eau : c'est celle que j'ai déjà recommandée. Quant à la sensibilité de cette réaction, mon assistant M. Gramp a fait, à ce sujet, une série d'essais, dont les résultats sont loin d'avoir paru aussi défavorables qu'on eût pu s'y attendre, d'après les essais de Fischer et ses appréciations.

En mélangeant d'acide acétique une solution de :

	Grammes de					
	KNO^2 par litre.	HNO^2 par litre.				
1.....	0.05	0.02765	on vit paraître	immédiatement	une coloration	bleu noir.
2.....	0.01	0.00553	—	—	—	bleu bluet.
3.....	0.005	0.002765	—	—	—	très-violette.
4.....	0.001	0.000553	—	—	—	faiblement violette.

On obtint également les mêmes résultats avec des eaux de source de diverse nature, ne donnant pas de réaction avec l'iodure de potassium et l'acide acétique, après les avoir mélangées avec des quantités proportionnelles d'une solution de nitrate de potasse d'une teneur connue.

Là n'est pas la limite de la sensibilité de la réaction, car la coloration violette et le bleuissement apparaissent également lorsque la liqueur est très-étendue et qu'elle a été longtemps abandonnée au repos; cependant je regarde comme très-incertaines toutes les réactions qui ne se produisent pas *immédiatement* en présence de l'empois ioduré, parce que des acides très-faibles suffisent à décomposer l'iodure de potassium, et que l'acide iodhydrique mis en liberté se décompose très-facilement sous l'influence de l'oxygène de l'air et de la lumière; aussi les résultats obtenus à l'abri de l'air ne peuvent-ils être considérés comme absolument certains. A plus forte raison en est-il ainsi des essais faits avec l'acide sulfurique qui, on le sait, même dans un état de dilution très-grande (1.4000. Bunsen) décompose l'acide iodhydrique.

La limite de la sensibilité de la réaction coïncide sans doute avec le moment où l'acide nitreux se transforme en bioxyde d'azote et en acide nitrique. L'acide nitrique se combine avec les carbonates qui se trouvent généralement dans l'eau. Par conséquent, si l'on parvenait à trouver un corps sur lequel l'acide nitreux fût capable d'agir à l'état naissant et à la température ordinaire, avant d'être décomposé par l'eau en ces deux combinaisons qui n'exercent pas d'action sur l'iodure de potassium, un corps enfin qui séparât l'iode de l'iodure de potassium, il serait alors possible d'augmenter la sensibilité de la réaction. J'ai

fait une série de recherches inspirées par cette idée et j'ai trouvé le réactif cherché : c'est le *bromate de sodium*. Que l'on verse d'abord un peu de bromate de sodium et d'empois à l'iodure de potassium, puis de l'acide acétique dans une solution d'azotite de potassium, on reconnaîtra l'acide nitreux dans des solutions deux fois aussi étendues que celles où l'on n'aura pas ajouté ce bromate.

La coloration violette paraît immédiatement dans des solutions ainsi sensibilisées et ne contenant même que 0mgr.5 de KNO^2 ou 0gr.0002765 de HNO^2 par litre.

Cette réaction repose évidemment sur ce fait que le bromate de sodium ou l'acide bromique est réduit plus facilement que KJ par HNO^2. Le brome mis en liberté agit à son tour sur l'iodure de potassium et provoque ainsi la formation de l'iodure d'amidon. Lors même que l'on fait usage de cette réaction, il ne faut imputer à l'acide nitreux que le bleuissement ou la coloration violette qui se manifestent sur-le-champ, sinon il n'y aurait plus de certitude, car, quinze à vingt minutes plus tard, l'iodure de potassium est décomposé par le bromate de sodium (ainsi que par l'acide bromique), en présence de l'acide acétique.

Cette réaction donne aussi naissance à une coloration violette.

Frésénius, dans la communication dont il s'agit, fait observer que, si « Kæmmerer a souvent trouvé des eaux qui bleuissaient par l'empois à l'iodure de potassium et l'acide sulfurique, tandis que mélangées avec le même empois et l'acide acétique, elles ne donnaient pas de réaction, » on peut expliquer cette différence, en admettant que la réaction est beaucoup plus sensible, lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique au lieu d'ajouter de l'acide acétique dans le liquide.

On peut répondre que l'augmentation de la sensibilité de la réaction, au lieu d'être due à l'acide sulfurique, peut aussi s'expliquer par l'action décomposante de l'acide sulfurique sur l'acide iodhydrique ou par la facilité avec laquelle ce dernier acide se décomposerait, sous l'influence de l'air ou de la lumière, en présence de l'acide sulfurique.

D'autres causes d'erreur viennent encore s'ajouter aux précédentes, lorsque l'on fait des analyses d'eaux : ce n'est pas seulement l'acide nitrique des nitrates qui est mis en liberté en même temps que l'acide chlorhydrique provenant de chlorures; l'acide qui prend naissance avec le bioxyde d'azote par décomposition de l'acide nitreux reste libre et agit sur l'acide iodhydrique ; il n'en est pas de même lorsqu'on fait usage de l'acide acétique. Cette dernière circonstance suffisait pour expliquer l'action sensibilisante de l'acide sulfurique dans des solutions de nitrites pures. Il est incontestable que l'acide nitrique libre est réduit plus facilement que l'acide nitrique combiné, par un grand nombre de matières organiques, comme il s'en trouve dans les mauvaises eaux potables, et Carius (1) a même récemment prouvé que l'amidon ordinaire lui-même, ou plutôt l'empois préparé avec cet amidon, possède souvent cette propriété à un degré remarquable. Cette observation de Carius vient confirmer fortement mon explication du mode d'agir de l'acide sulfurique et met hors de doute la possibilité de la réaction que j'ai supposée : réduction de l'acide nitrique par les matières organiques.

On a jusqu'à ce jour accordé trop peu d'attention à la facilité de cette réduction de l'acide nitrique ; elle joue un grand rôle dans les analyses d'eaux ; cette négligence est la principale cause de la grande diversité des opinions au sujet de procédés usités dans l'analyse des eaux. Il faut citer en première ligne la méthode de dosage de l'acide nitrique, par la solution d'indigo. C'est précisément dans les cas où l'on aurait le plus d'intérêt à trouver des résultats exacts que cette méthode reste en défaut; elle est inapplicable lorsque l'on opère sur des eaux souillées par des matières organiques, car elles contiennent généralement des matières qui réduisent l'acide nitrique encore plus aisément que l'indigo. Ce sont vraisemblablement les organismes microscopiques qui se trouvent en grande quantité dans ces eaux et dans leurs produits de décomposition immédiats. De là, en dépit de toutes les *analyses à l'appui des dosages*, l'inanité des *recettes* pour les exécuter (2).

La facile réduction de l'acide nitrique a fait également échouer les essais tentés pour doser,

(1) *Annalen der Chemie und Parmacie*, t. CLXIV, p. 14.
(2) Comparer aussi Bemmelen, *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1872, p. 136.

au moyen du permanganate de potasse, les matières organiques contenues dans l'eau. Il peut alors se produire un grand nombre de complications.

Je n'en citerai qu'une. Pendant que l'on chauffe la liqueur, l'acide nitrique combiné ou mis en liberté par l'acide sulfurique peut entrer en réaction avec les matières organiques Si, par exemple, une partie de l'acide nitrique est réduite à l'état d'ammoniaque et que cette ammoniaque se transforme, par oxydation, en azote et en eau, cette oxydation n'empruntera à l'acide permanganique qu'une quantité d'oxygène égale à la moitié de la perte subie par l'acide nitrique dans sa réduction. On a déjà indiqué quelques autres causes d'erreur de cette méthode, en parlant de l'action de l'acide nitrique sur les substances organiques. Une série d'essais exécutés avec quarante eaux de sources différentes m'a fourni de nombreuses preuves de l'impossibilité d'employer cette méthode, lorsqu'il y a présence simultanée de grandes quantités de nitrates et d'un grand nombre de matières organiques, soit que l'on fasse cet essai dans une solution acide ou dans une solution alcaline.

Quant à la recherche de l'acide nitrique dans l'eau, je crois que les meilleurs réactifs à employer pour cet usage sont *l'acide sulfurique, l'empois à l'iodure de potassium et la poussière de zinc.* L'acide nitrique est presque instantanément réduit par ce métal, du moins en grande partie, de telle sorte que l'intensité du bleuissement qui apparaît immédiatement donne une mesure pratique permettant d'apprécier la quantité d'acide nitrique. Il était intéressant de connaître aussi la sensibilité de cette réaction. M. Gramp a fait à ce sujet une série d'essais dont voici les résultats.

	Quantité de		
	KNO^3 par litre.	HNO^3 par litre.	
1.....	$0^{gr}.01$	$0^{gr}.006237$	Coloration violette immédiate; fort bleuissement, dans le matras à soupape, en quinzes minutes.
2.....	$0^{gr}.001$	$0^{gr}.0006237$	Coloration violette faible immédiate; bleuissement en quinze minutes, de plus en plus intense lorsqu'on a employé HCl au lieu de H^2SO^4.
3.....	$0^{gr}.0005$	$0^{gr}.0003119$	Au bout de dix minutes (matras à soupape), coloration violette; au bout de trente minutes, bleuissement faible.

Des essais faits avec une solution d'acide nitrique libre substitué KNO^3 ont donné des résultats concordants avec les précédents; mais la réaction est beaucoup moins sensible lorsqu'on emploie le zinc sous forme de grenaille ou de planure, au lieu de se servir de la poudre métallique (1). Je ferai observer, à ce propos, que la qualité de l'amidon employé et la manière de préparer la solution ne paraissent pas indifférentes, lorsqu'il s'agit de vérifier la sensibilité des réactions de l'iode (2).

A ne considérer comme imputable à l'acide nitrique que la coloration immédiate, il est possible de déceler cet acide jusqu'à deux millionièmes, avec une certitude absolue, exactitude bien suffisante pour les analyses d'eau ordinaires.

Du reste, cette réaction présentant une grande échelle de nuances et permettant ainsi d'apprécier approximativement le degré d'impureté dû aux nitrates, ce qui n'est pas aussi facile avec les autres méthodes, et surtout lorsqu'on fait usage de la réaction si sensible de la brucine, il en résulte que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, l'empois à l'iodure de potassium et la poudre de zinc paraissent être les réactifs les plus sensibles pour l'analyse qualitative de l'eau.

---

(1) Voir Carius, *loc. cit.*

(2) Comparer Nægeli, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, vol. CLXXIII, p. 218.

REVUE DES MÉTHODES D'ANALYSE DES PRODUITS INDUSTRIELS,

Par M. A.-Gabriel Pouchet.

Essai des alliages employés pour caractères d'imprimerie. Alliages pour métal blanc.

Le dosage des métaux composant les caractères d'imprimerie a une certaine importance industrielle, à cause de la quantité d'alliages différents qui sont employés.

Le plus généralement, ces alliages sont constitués par du plomb et de l'antimoine, auxquels on adjoint assez fréquemment l'étain, qui augmente la résistance de la masse et empêche les traits délicats d'être promptement abattus par l'effet de la presse ou le lavage de la forme.

Quelques-uns contiennent 1 à 2 pour 100 de cuivre, qui augmente encore la dureté ; mais ils sont peu employés en raison de leur prix élevé, résultant des difficultés de leur fabrication. D'autres sont obtenus en remplaçant une proportion assez forte du plomb par un alliage d'étain et de fer.

Leur prix, moins élevé que celui des précédents, l'est cependant plus que celui des alliages d'étain, plomb et antimoine ; mais leur résistance est aussi plus grande, et, par conséquent, ils s'usent moins vite.

M. Colson a tenté de remplacer le plomb et l'antimoine par le zinc. Il a obtenu ainsi un alliage de zinc et étain, connu, du reste, depuis longtemps dans l'industrie, et sur lequel M. Kœchlin, de Mulhouse, avait déjà attiré l'attention des industriels.

Cet alliage, notamment celui composé de parties égales des deux métaux, jouit de la propriété d'être extrêmement liquide à une température de 460 degrés environ, et, en outre, d'être d'une dureté assez grande pour que les lettres fondues avec cet alliage puissent être enfoncées à coups de marteau dans du cuivre rouge sans être écrasées.

Malgré ces avantages, on a dû abandonner la fabrication de cet alliage pour plusieurs raisons. La plus importante est la facile et rapide oxydation du zinc à la surface du lit de fusion, qui transforme le métal fondu en une masse spongieuse, empêche de couler avec sécurité et donne un déchet énorme, la revivification des oxydes ne pouvant se faire qu'avec de grandes pertes de métal.

Ensuite, l'attaque du moule en fer, la piqûre et la destruction rapide des matrices par l'action du zinc, et l'impossibilité de l'apprêt au couteau, à cause de la dureté des lettres, ont dû faire renoncer complétement à une fabrication courante. Le métal dur de Johnson se forme en alliant 59 parties d'étain à 33 de zinc.

M. Sorel a proposé un alliage de zinc et fer, mais les mêmes inconvénients se reproduisent.

Depuis, on a tenté d'introduire le zinc, bien qu'en beaucoup plus petite quantité, dans les alliages pour caractères ; mais les résultats n'ont jamais été satisfaisants, et un nouvel obstacle à l'emploi de ce métal est encore venu se présenter, dans l'action qu'exerce à la longue sur le zinc la potasse qui sert au lessivage des formes pour enlever l'encre après le tirage.

Quelques autres recherches ont encore été faites. Ainsi, on rencontre assez souvent des caractères formés d'un alliage d'étain, plomb, bismuth, antimoine ; d'autres d'étain, plomb et bismuth ; enfin, on a ajouté aux métaux déjà cités du cuivre, du nickel et du cobalt. Ces derniers alliages sont usités en Allemagne, où on peut se procurer du nickel et du cobalt à un prix peu élevé ; mais ils sont assez peu répandus et presque inconnus en France.

Si l'on veut se servir, pour exécuter l'analyse de ces alliages, de la méthode scientifique consistant à séparer ces divers métaux au moyen de leurs sulfures, méthode qui fournit du reste des résultats parfaitement exacts, on rencontre des difficultés presque insurmontables dans la pratique industrielle. Les opérations sont laborieuses et pénibles, exigent des réactifs (l'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque) dont on ne peut faire usage que dans un laboratoire parfaitement organisé pour ne pas être incommodé par leur odeur ; et,

outre un laps de temps très-long, demandent de la part de l'opérateur une grande habileté dans les manipulations.

On peut parvenir à rendre ces dosages beaucoup plus rapides et surtout plus pratiques en suivant les procédés que je vais décrire. Les essais nombreux que j'ai faits de ces divers alliages me permettent de garantir une exactitude plus que suffisante pour les usages techniques.

1° Plomb et antimoine.

Je vais commencer par décrire l'essai de l'alliage le moins complexe, celui formé seulement de plomb et antimoine.

Le dosage de ces deux métaux est fort simple et peut être exécuté très-rapidement.

On prend 2gr.500 de l'alliage préalablement laminé en copeaux très-minces ou pulvérisé, on les attaque avec de l'acide azotique, et, quand l'action est terminée, on ajoute 100 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66° Baumé; on évapore, pour chasser l'acide azotique, jusqu'à l'apparition de vapeurs blanches et denses d'acide sulfurique, on laisse refroidir, puis on étend d'eau, ajoute de 10 à 15 grammes d'acide tartrique pour maintenir l'antimoine en dissolution, on porte à l'ébullition, laisse déposer et filtre le sulfate de plomb qui s'est précipité. Son poids fait connaître celui du plomb.

On peut avoir par différence celui de l'antimoine, si l'on est assuré de l'absence d'autre métal dans l'alliage.

Dans le cas où il y aurait une proportion un peu trop considérable d'un métal autre que l'antimoine, ou bien si l'on voulait doser ce dernier, il faudrait opérer de la façon suivante :

Ce mode de dosage est basé sur ce que, en traitant un mélange d'étain et d'antimoine par l'acide azotique et évaporant à siccité, l'acide métastannique formé retient complétement l'antimoine, si la proportion d'étain se trouve être au moins la moitié de celle de l'antimoine.

Plus la proportion d'étain est forte par rapport à celle d'antimoine, mieux ce dernier est retenu. La limite est difficile à fixer d'une fazon certaine; cependant, j'ai pu m'assurer par des essais répétés que la proportion de 1 d'étain pour 2 d'antimoine est suffisante pour la réussite de l'opération.

Une combinaison analogue se produit entre l'étain et l'arsenic, et aussi entre l'étain et le bismuth; mais cette dernière est beaucoup moins stable, et il faut que la proportion de l'étain soit considérable par rapport à celle du bismuth pour qu'il ne passe pas de ce dernier métal dans les liqueurs.

La combinaison qui se forme avec l'arsenic est aussi moins stable que celle formée avec l'antimoine; cependant, quand l'étain domine, l'arsenic est bien retenu et le mélange peut être calciné sans perte d'arsenic.

Pour doser l'antimoine par ce procédé, on prend 2gr.500 de l'alliage, on y ajoute, en ayant soin de le peser bien exactement, de 1 gramme à 1 gramme 500 (suivant la proportion d'antimoine que l'on suppose exister) d'*étain pur,* laminé en feuilles très-minces, et on attaque le mélange par l'acide azotique à 36° Baumé. Quand l'action est terminée, on évapore à sec à une douce chaleur (il faut éviter de décomposer l'azotate de plomb) et on reprend la masse par de l'eau aiguisée d'acide azotique. On laisse déposer après avoir porté à l'ébullition, filtre et calcine avec précaution le mélange d'acides stannique et antimonique.

Par le calcul, on détermine la proportion d'acide stannique correspondant au poids d'étain ajouté à l'alliage. L'excès de poids trouvé fait connaître la proportion d'oxyde antimonique mélangé. En multipliant ce poids par le nombre 0.7928, on a la quantité d'antimoine métallique qui lui correspond et qu'on rapporte ensuite à 100 parties de l'alliage. Ce mode d'essai m'a toujours donné des résultats fort exacts.

2° Etain, plomb et antimoine.

D'après ce que je viens de dire plus haut, quand on opère l'attaque par l'acide azotique de l'alliage ternaire, étain, plomb, antimoine, l'étain et l'antimoine resteraient mélangés à l'état d'acides stannique et antimonique. La quantité d'étain existant dans les caractères d'imprimerie est toujours suffisante pour retenir tout l'antimoine.

Il va sans dire que si l'on avait affaire à un alliage contenant une proportion d'étain insuffisante, il faudrait en ajouter une quantité pesée comme dans le cas précédent.

Il faut alors avoir recours à une troisième opération pour connaître la quantité d'antimoine et séparer ce métal de l'étain.

Une première attaque sur 2gr.500 de matière donne, après l'évaporation à sec et traitement par l'eau acidulée d'acide azotique, un poids de résidu insoluble représentant après filtration, lavage et calcination, la quantité d'étain et d'antimoine mélangés à l'état d'oxydes.

La liqueur filtrée, évaporée presque à sec, traitée par 100 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66, évaporée de nouveau pour chasser tout l'acide azotique jusqu'à apparition de vapeurs lourdes d'acide sulfurique, puis étendue de 5 à 6 fois son volume d'eau, fournit le plomb à l'état de sulfate.

Pour avoir l'antimoine, on prend de nouveau 2gr.500 de l'alliage, que l'on attaque comme précédemment par l'acide azotique, évapore à sec sans calciner, reprend par l'eau et filtre. Le mélange d'acides stannique et antimonique resté sur le filtre est traité par l'acide chlorhydrique qui le dissout facilement quand il est encore humide; on peut le redissoudre sur le filtre ou bien introduire le filtre et son contenu dans une fiole et l'arroser d'acide chlorhydrique.

De quelque façon que l'on opère, il faut avoir soin de ne pas ajouter un trop grand excès d'acide chlorhydrique, ce qui prolongerait la durée de l'opération. Il faut aussi éviter de faire bouillir la solution acide du précipité, l'antimoine pouvant être entraîné en quantité notable par les vapeurs d'acide chlorhydrique.

Une fois le précipité redissous, on étend d'eau, ajoute quelques cristaux d'acide tartrique pour maintenir l'antimoine en dissolution; on filtre, si c'est nécessaire, puis on place dans la liqueur contenue à cet effet dans un vase à précipiter, en verre de Bohême, un ou deux barreaux d'étain pur qui sature l'acide chlorhydrique en excès et se substitue à l'antimoine contenu dans la dissolution. En chauffant à une douce température (de 50 à 80 degrés environ, on peut même aller jusqu'à 100 degrés), la précipitation de l'antimoine est complète au bout de quatre à cinq heures, si l'on a eu soin, comme je l'ai recommandé plus haut, de ne pas employer un trop grand excès d'acide chlorhydrique pour la dissolution des acides stannique et antimonique.

L'antimoine métallique, une fois déposé, est recueilli sur un filtre taré, lavé à l'eau, acidulée d'abord pour bien enlever le chlorure d'étain, puis ensuite à l'eau distillée pure, séché à 100 degrés et pesé.

On transforme par le calcul ce poids de métal en oxyde Sb^2O^3, on retranche ce chiffre de celui obtenu en premier lieu et représentant $Sn^5O^{10} + Sb^2O^3$; la différence correspond à l'acide métastannique que l'on convertit en étain par le calcul.

3° Etain, plomb, antimoine, bismuth.

Dans le cas où l'on aurait à doser les éléments de cet alliage, on opérerait comme précédemment pour le dosage de : étain, plomb et antimoine. Je ferai seulement remarquer qu'il est indispensable de prolonger les lavages à l'eau assez fortement aiguisée d'acide azotique, lorsqu'on reprend le résidu de l'évaporation après l'attaque du métal, si l'on veut être sûr de ne pas laisser de bismuth avec l'étain et l'antimoine.

Après avoir séparé l'étain et l'antimoine, on évapore les liqueurs, traite par l'acide sulfurique, évapore de nouveau et sépare le plomb à l'état de sulfate.

Ici encore, il est nécessaire de bien laver le sulfate de plomb par décantation, d'abord avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, puis sur le filtre avec de l'eau distillée pure. Si les eaux de lavage devenaient troubles en coulant du filtre, cela indiquerait qu'il y a encore du bismuth imprégnant le sulfate de plomb, et il faudrait laver encore avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique. On est assuré qu'il ne reste plus de bismuth sur le filtre lorsque les eaux de lavage, n'étant plus que très-faiblement acides, coulent limpides.

Dans les liqueurs filtrées, on dose le bismuth à l'état de chromate par la méthode de MM. Lœwe et Pearson, en y ajoutant un assez grand excès d'une solution concentrée de chromate neutre de potasse, après avoir presque saturé la solution avec de l'ammoniaque. Il se

forme un précipité jaune orangé ou jaune clair, qui devient jaune verdâtre par la calcination. Ce précipité a pour formule, d'après M. Pearson, $Bi^2O^3,2CrO^3$; il est tout à fait insoluble dans l'eau, à peu près complétement insoluble dans les acides étendus et la potasse, infusible et indécomposable par la chaleur. Il renferme 77.15 pour 100 de bismuth métallique.

La composition ci-dessus se rapporte au chromate formé dans une solution légèrement acide, condition dans laquelle il est bon de se placer toujours afin d'avoir des nombres concordants.

Le chromate formé dans une solution alcaline est moins stable, et sa composition peut varier dans des limites peu étendues, il est vrai, tandis que le précipité produit dans une liqueur faiblement acide a une composition parfaitement invariable.

Ce procédé de dosage du bismuth est très-rapide, commode et suffisamment exact pour les usages industriels. Il réussit bien surtout quand le bismuth est seul ou mélangé à de petites quantités d'autres métaux tels que fer, cuivre, nickel, cobalt et zinc, ce qui est le cas le plus général pour les alliages servant à faire des caractères d'imprimerie.

Il faut toujours séparer le plomb d'abord à l'état de sulfate, quand ce métal existe dans l'alliage.

4° Alliages contenant d'autres métaux que plomb, antimoine, étain et bismuth, alliages servant a fabriquer le métal blanc, métal d'Alger, de la Reine, Spiauter, etc., etc.

J'ai décrit avec détails l'analyse des trois sortes d'alliages se rencontrant le plus fréquemment. Il serait trop long de décrire aussi minutieusement l'essai de chacun des autres alliages dont j'ai parlé en commençant, d'autant plus que leur analyse complète est fort délicate et de beaucoup plus longue que celle des composés que j'ai pris jusqu'à présent comme types, et que, d'autre part, on a assez rarement occasion d'en faire un essai complet. J'exposerai seulement la suite des opérations à exécuter sur un alliage qui contiendrait à la fois : étain, antimoine, plomb, cuivre, bismuth, fer, nickel, cobalt et zinc.

Ce procédé d'analyse pourra servir de type pour l'essai de tout autre alliage dans lequel il manquerait un ou plusieurs des métaux que je viens d'indiquer, comme, par exemple, les divers alliages auxquels on a appliqué le nom de *métal blanc*, *métal d'Alger*, *Spiauter*, *métal de la Reine*, *Britannia*, *Pewter*, *Tutania*, etc., etc.

La séparation de ces métaux et leur dosage sont très-délicats et demandent des soins minutieux dans la conduite des opérations. On est obligé d'abandonner un peu les procédés de dosage rapide pour s'attacher à arriver le plus exactement possible à la composition de l'alliage.

Les dosages sur lesquels doivent tout particulièrement se porter l'attention et les soins de l'opérateur sont ceux du nickel, du cobalt et du zinc ; il faut même une grande habitude de ces sortes d'analyses pour arriver à des résultats exacts. Les lavages et les redissolutions des précipités sont fort importants, et il faut y apporter toutes les précautions et toute l'habileté dont on est capable.

La marche de l'analyse est la suivante :

2gr.500 de l'alliage, réduit en poudre ou en copeaux très-minces, attaqués par l'acide azotique, donneront l'étain et l'antimoine mélangés. En cas d'absence ou d'insuffisance de l'étain, il faut en ajouter un poids connu pour retenir l'antimoine.

La liqueur filtrée, évaporée et traitée par l'acide sulfurique, puis évaporée de nouveau pour chasser l'acide azotique et étendue de 5 à 6 fois son volume d'eau, laissera précipiter le plomb à l'état de sulfate.

On portera à l'ébullition la solution filtrée, on y ajoutera peu à peu des cristaux de sulfite de soude jusqu'à réduction, ce que l'on reconnaît à ce que la liqueur devient trouble, pour faire passer les métaux au minimum d'oxydation, et on précipitera le cuivre par le sulfocyanure d'ammonium ou de potassium. La liqueur filtrée, évaporée et peroxydée par une addition d'acide azotique ou de chlorate de potasse, sera traitée après refroidissement par l'ammoniaque, qui précipitera le fer à l'état de peroxyde mélangé à de l'oxyde ou à un sous-sel de bismuth, s'il y a de ce métal dans l'alliage, tandis que le nickel, le cobalt et le zinc resteront en dissolution. On devra laver le précipité à plusieurs reprises et par décantation

avec de l'eau contenant la moitié de son volume d'ammoniaque à 22° Baumé, pour être bien sûr de dissoudre tout le nickel, le cobalt et le zinc. Ce lavage est très-important.

La proportion de fer contenu dans ces alliages étant toujours relativement très-minime, on peut effectuer avec une exactitude suffisante la séparation de ce métal d'avec les autres au moyen de l'ammoniaque.

On pourra séparer avec une approximation suffisante le bismuth en le dosant à l'état de chromate, comme je l'ai indiqué tout à l'heure. Pour cela, on redissoudra le précipité dans le moins possible d'acide chlorhydrique pur, on y versera un excès de chromate de potasse; après avoir saturé en partie l'excès d'acide, si c'est nécessaire; le bismuth sera précipité, et, dans la liqueur filtrée, on séparera le fer à l'état de peroxyde en le précipitant par l'ammoniaque.

La liqueur précédente, contenant en solution ammoniacale le nickel, le cobalt et le zinc, sera traitée par un très-léger excès de sulfure de sodium ou d'ammonium, de façon à précipiter ensemble ces trois métaux. Il faut éviter d'ajouter une trop grande quantité de sulfure alcalin, les sulfures de nickel et de cobalt se dissolvant partiellement dans un excès de sulfure, surtout lorsque la liqueur est fortement alcaline.

On doit aussi laisser déposer les sulfures métalliques pendant au moins cinq à six heures, à la température de 60 à 70 degrés, si l'on veut être sûr d'avoir bien précipité tous les métaux.

Le précipité, recueilli sur un filtre et parfaitement lavé, sera redissous à chaud dans l'acide chlorhydrique en quantité strictement suffisante. Quand tout dégagement d'hydrogène sulfuré aura cessé complétement, on ajoutera de l'ammoniaque jusqu'à réaction légèrement alcaline, puis de l'acide acétique jusqu'à réaction très-nettement acide, et on précipitera le zinc par un courant d'acide sulfhydrique ou par une solution étendue de sulfure de sodium. Seulement, quand on emploie le sulfure de sodium, la liqueur doit être très-acide pour bien éviter la précipitation avec le zinc d'un peu de cobalt ou de nickel.

Dans la solution filtrée, on dosera et séparera le nickel du cobalt par le procédé de M. Fischer, le seul qui puisse donner *rapidement* des résultats exacts.

On fera bouillir la liqueur pour chasser l'excès d'acide sulfhydrique, puis, après évaporation en solution concentrée, on ajoutera une solution sursaturée de nitrite de potasse, puis encore un excès d'acide acétique. Le cobalt se précipitera entièrement sous forme d'une poudre jaune que l'on filtrera et lavera avec de l'eau légèrement ammoniacale. Comme la composition de ce sel de cobalt n'est pas toujours rigoureusement la même, il est plus sûr de le redissoudre dans l'acide azotique ou chlorhydrique, et de reprécipiter le cobalt, à plusieurs reprises, par la potasse *pure.*

On précipitera de même le nickel par la potasse dans la liqueur d'où on a séparé le cobalt.

Ces précipitations du cobalt et du nickel par la potasse sont très-longues et très-délicates; les oxydes de ces métaux retiennent avec une grande énergie de l'alcali et des sels, notamment des sulfates, quand il y en a dans la liqueur. C'est pourquoi j'ai conseillé de précipiter d'abord à l'état de sulfures le nickel, le cobalt et le zinc de la première dissolution où ces métaux se trouvent à l'état de sulfates, et en présence d'une forte proportion de sulfates alcalins formés, quand on a réduit la liqueur par le sulfite de soude et quand on y a ajouté de l'ammoniaque pour précipiter le fer. Le lavage des sulfures se fait beaucoup plus facilement et plus rapidement. Celui des oxydes est fort long et ne peut être considéré comme suffisant que lorsqu'on a redissous dans l'acide chlorhydrique ou nitrique, et reprécipité ces oxydes par la potasse à deux ou trois reprises.

Quand on néglige ces précautions, on ne peut en aucune façon compter sur un nombre même approché pour le nickel et le cobalt.

Il est également indispensable d'employer pour la précipitation de ces oxydes de la potasse caustique aussi pure que possible. L'impureté que l'on doit le plus éviter est la silice que les potasses du commerce, même la potasse à l'alcool, renferment souvent en quantité assez forte et dont le poids s'ajoute à celui de l'oxyde de nickel ou de cobalt. Enfin, quelles que soient les précautions prises, on obtient toujours pour le nickel et le cobalt des nombres un peu forts.

On pourrait, si l'on n'avait pas intérêt à séparer le nickel du cobalt, doser ensemble ces deux métaux précipités par la potasse immédiatement après la séparation du zinc.

On pourrait encore, si on voulait éviter l'emploi de l'hydrogène sulfuré et gagner un peu de temps, introduire dans la méthode générale que je viens de décrire la modification suivante :

Après avoir précipité dans la première solution le nickel, le cobalt et le zinc à l'état de sulfures, on redissout le précipité dans une petite quantité d'acide chlorhydrique, on chauffe pour chasser l'hydrogène sulfuré et on ajoute à la liqueur acide un grand excès de potasse pure.

Le nickel et le cobalt se précipitent ensemble à l'état d'oxydes, et le zinc reste en dissolution dans la potasse. On peut séparer le nickel du cobalt en rédissolvant à part, dans l'acide chlorhydrique et traitant par la méthode de M. Fischer, le mélange des oxydes de ces deux métaux, ou bien les peser ensemble. En calculant la proportion de métal d'après le poids des oxydes réunis, on ne peut commettre une erreur sensible, les équivalents du cobalt et du nickel étant très-peu différents.

Il faut, pour être bien sûr de dissoudre tout l'oxyde de zinc, laver à deux ou trois reprises par décantation le mélange d'oxydes de nickel et de cobalt avec une solution étendue et bouillante de potasse pure.

Dans la liqueur filtrée, on précipite le zinc par un léger excès de sulfure de sodium. Je me suis assuré que, malgré des lavages nombreux et effectués avec le plus grand soin, le nickel et le cobalt retiennent cependant toujours une proportion appréciable de zinc. La séparation de ce métal à l'état de sulfure est plus exacte.

Pour l'antimoine, on fera un essai spécial sur 2gr.500 ou 5 grammes de l'alliage, en ajoutant de l'étain, si c'est nécessaire, et opérant comme en 2°.

Cette méthode générale est un peu longue, mais elle donne, quand elle est exécutée avec soin, de très-bons résultats. De plus, elle dispense de l'emploi de l'hydrogène sulfuré, et, en grande partie, de l'emploi du sulfure d'ammonium, ce qui abrége de beaucoup la durée des opérations.

Lorsqu'on veut, en effet, séparer les métaux du premier groupe de ceux du second par la digestion de leurs sulfures dans le sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient une séparation facile, mais il faut laisser le mélange au moins douze heures en contact avec le sulfure alcalin, et encore la séparation n'est pas bien nette quand il y a du cuivre, le sulfure de ce métal se dissolvant en proportion sensible dans les sulfures alcalins.

Le traitement ultérieur des sulfures, pour les transformer en combinaisons susceptibles d'être pesées, est, en outre, plus long et plus délicat.

Lorsqu'on veut, après l'essai d'une de ces sortes d'alliages, composer un produit semblable d'après les données de l'analyse, il faut tenir compte de la perte plus ou moins grande de métaux volatils qui a dû se produire pendant la fusion des différents métaux servant à former cet alliage. On devra donc forcer un peu la quantité des métaux volatils, surtout celle d'antimoine et de zinc.

Il est impossible d'établir pour cela des règles absolues, et c'est en se basant sur les qualités comparatives de l'alliage essayé et de celui obtenu par une fonte d'essai que l'on peut le plus sûrement déterminer quels sont les métaux dont il peut être utile ou nécessaire d'augmenter les proportions.

OBSERVATIONS SUR L'ANALYSE DES MATIÈRES AZOTÉES EMPLOYÉES COMME ENGRAIS.

Par M. Adolphe Bobierre,
Directeur du Laboratoire de chimie agricole de la Loire-Inférieure.

Les chimistes voués à l'étude des matières organiques azotées utilisées comme engrais ont depuis longtemps abandonné la méthode de combustion par l'oxyde de cuivre, en raison

de sa complication et du temps relativement considérable que demande sa mise en pratique. La décomposition des substances azotées par la chaux sodée est d'ailleurs devenue facile et expéditive depuis que M. Peligot a démontré qu'on pouvait l'opérer dans des tubes en fer. L'emploi d'une liqueur sulfurique titrée, en diminuant la durée des dosages, a contribué à répandre le nouveau procédé, et, dans le plus grand nombre des cas, c'est sous forme d'ammoniaque que l'azote est dosé dans les laboratoires de chimie agricole.

La comparaison de très-nombreux résultats obtenus au moyen de la chaux sodée m'a démontré depuis longtemps que les chiffres obtenus par la combustion d'une substance déterminée pouvaient varier sensiblement, soit que l'opérateur fît son titrage dans des circonstances non identiques, soit que deux opérateurs différents fussent tour à tour chargés de l'analyse.

Déjà M. L. Kessler a signalé ce fait (1) et proposé de revenir à la combustion par l'oxyde de cuivre, mais dans des conditions de simplicité que ce chimiste regarde comme convenables pour les besoins de la chimie agricole : mais, les avantages que comporte l'emploi de la chaux sodée et d'une liqueur normale sulfurique sont manifestes et il est douteux qu'on les abandonne. Il y a donc opportunité à rechercher pourquoi les résultats du titrage sont variables, dans quelle proportion ils le sont, et comment on peut se mettre en garde contre l'erreur.

C'est surtout lorsque la décomposition de la matière azotée est rendue difficile par la présence d'une forte proportion de principe hydro carboné, que le chiffre de l'azote peut être entaché d'inexactitude. J'ai très-souvent reconnu qu'il en était ainsi dans les essais de tourteaux confiés au laboratoire de chimie agricole de Nantes.

On sait que le tourteau d'arachide fabriqué dans des conditions normales renferme au moins 7 pour 100 d'azote. En analysant séparément l'amande et la coque de cette graine, puis des tourteaux provenant d'arachides bien décortiquées, M. Corenwinder (2) a trouvé une richesse variant de 6.66 à 7.32 soit 6 94, chiffre moyen que je considère comme un peu faible, mais très-voisin cependant de la vérité. Au reste, M. Corenwinder, en dressant un tableau des richesses des divers tourteaux, a cru devoir adopter 7.32, et c'est à très-peu de chose près le chiffre auquel je suis arrivé de mon côté.

Pour justifier ce chiffre que m'ont fourni d'assez nombreux essais effectués sur les tourteaux de l'importante huilerie de MM. Serpette et Comp., de Nantes, il me suffira de rappeler la composition de la graine d'arachide. On y trouve en effet :

Coques	30
Huile	30
Matières azotées, matières ligneuses, sels, etc.	40
	100

Si, comme cela se fait sur la côte d'Afrique, l'enlèvement de la coque avait toujours lieu à la main, on arriverait à concentrer dans les 40 centièmes de tourteaux toute la matière azotée de la graine et à obtenir cette richesse exceptionnelle de 8 pour 100 d'azote constatée par quelques chimistes; mais pour rester sur le terrain de la pratique générale, il convient d'adopter les bases suivantes comme caractérisant la production industrielle de l'huile et du tourteau d'arachide.

Coques	20
Huile	30
Tourteau	50
	100

La coque, d'après mes analyses, fournit de 0.8 à 0.9 d'azote, elle se trouve dans le tourteau à la dose de 10 pour 100 (3).

Les tourteaux ainsi obtenus ont été, à bien des reprises, analysés *au laboratoire de chimie agricole de Nantes.*

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, mars 1872, et *Moniteur scientifique*, 1872, p. 343.

(2) L'ARACHIDE, SON FRUIT, SON HUILE, SON TOURTEAU. — *Archives du Comice agricole*. Lille, 1869.

(3) Ce tourteau renferme 12 d'humidité et 7.5 pour 100 d'huile.

Ils m'ont fourni en moyenne 7.19 pour 100 d'azote. Or :

50 de tourteaux à 7.19 d'azote donnent........	3.59
20 de coques à 0,8..........................	1.60
Total de l'azote................	3.75

3.75 représentent donc l'azote que peut fournir la graine normale et ce chiffre est presque identique à celui de 3.55 auquel est arrivé M. Corenwinder en dosant directement l'azote sur la graine bien dépouillée de son huile et de sa pellicule.

La richesse en azote du tourteau d'arachide qui résulte de mes nombreux dosages et qui est de 7.19 pour 100 ne se retrouve plus lorsque les fabricants, de leur initiative propre, ou pour satisfaire aux demandes de négociants peu scrupuleux, fixent volontairement de la coque dans le produit destiné à l'agriculture. C'est ainsi qu'on arrive à doser 4 à 5 pour 100 d'azote dans des tourteaux fort inférieurs et dont la proportion de matières minérales s'élève de 4.50 à plus de 10 pour 100 (2).

Ces faits admis, il est facile de comprendre l'importance que des agriculteurs soucieux de leurs intérêts doivent attacher à la détermination de l'azote des tourteaux mis en vente. Par malheur, il arrive fort souvent que les titrages effectués sur la même matière dans des laboratoires différents fournissent des chiffres assez éloignés les uns des autres, et, à ma connaissance, les erreurs commises s'élèvent quelquefois à 25 pour 100 de l'azote à doser. Or, ces erreurs émanant de chimistes d'ailleurs instruits et consciencieux, il importait d'en rechercher la cause, déjà entrevue d'ailleurs, mais sur laquelle il est nécessaire d'insister.

Selon moi, cette cause réside incontestablement dans la décomposition de l'ammoniaque à la haute température sous l'influence de laquelle a lieu la combustion de la matière analysées Cette température est surtout élevée lorsqu'on redoute la distillation de substances goudronneuses qui, se mêlant à la liqueur sulfurique titrée, rendraient ensuite son terme de saturation peu appréciable en présence du tournesol. Voilà pourquoi les différences obtenues par les chimistes se présentent surtout dans l'analyse des tourteaux, débris de cuirs, etc., et je suis, en ce qui me concerne, tellement en garde désormais contre l'emploi d'une trop forte chaleur appliquée à l'essai de ces matières, que j'évite avec soin d'obtenir une liqueur sulfurique incolore, préférant la diluer assez fortement pour en apprécier ensuite les réactions, que de décomposer de l'ammoniaque en chauffant trop le tube à combustion.

Voici au surplus la démontration assez rigoureuse de cette assertion.

On a brûlé des tourteaux d'arachide assez chargés de coques dans un tube en fer de 50 centimètres de longueur et on a obtenu :

	Azote.
1° En chauffant modérément au gaz..........................	4.65 / 4.70
Moyenne..................................	4.67
En portant successivement au rouge vif la partie antérieure, puis la totalité du tube..............................	3.50
Différence en moins sur l'azote............	25 pour 100.
2° Chauffage modéré et assez rapide..........................	5.65 / 5.81
Moyenne..................................	5.73
Chauffage lentement conduit et porté au rouge vif..........	4.41
Différence en moins sur l'azote............	23 pour 100.

Il est utile de mentionner que l'on ne produit pas toujours à volonté la décomposition de l'ammoniaque dans ces proportions considérables, M. Ferdinand Jean ayant cherché à la provoquer a obtenu un résultat négatif (2). Il suffit toutefois que la décomposition de

(2) L'introduction d'une trop forte proportion de coques dans le tourteau d'arachide fournit un produit dans lequel la fermentation se développe avec une extrême facilité.

(2) *Méthode d'analyse des engrais*, 1874, Gauthier-Villars.

l'ammmoniaque puisse se produire dans certains cas pour qu'on doive se mettre en garde contre ses conséquences.

Les essais qui suivent ont été effectués sur une matière identique dans des laboratoires différents :

	Azote.
Tourteau avec coques	5.49 5.04
Différence en moins sur l'azote	8.3 pour 100.
Tourteau décortiqué	7.23 6.49
Différence en moins sur l'azote	10.2 pour 100.
Tourteau décortiqué	7.19 5.40
Différence sur l'azote	24 pour 100.

Ces pertes, qui paraîtront considérables, n'atteignent pas celle de 50 pour 100 que M. Kessler affirmait avoir obtenue sur l'azote de certaines substances et je dois me hâter de dire qu'avec des précautions on peut les éviter facilement. Il faut pour obtenir des chiffres exacts ne pas opérer dans de trop longs tubes, substituer toutes les fois qu'on le pourra le gaz au charbon de bois et mener l'opération rapidement, alors même que la liqueur sulfurique serait un peu brunie par la distillation de substances goudronneuses. Il y a là une question de pratique et de mesure dont tous les chimistes praticiens apprécieront l'importance et sur laquelle je ne crois pas nécessaire d'insister (1).

L'essai des guanos et des sulfates d'ammoniaque du commerce peut être également entaché d'erreur par un chauffage trop lent et trop énergique. Il m'est arrivé de titrer un guano Guanape à trois reprises différentes et de n'y trouver que 9.50 pour 100 d'azote, alors qu'il en renfermait 11 pour 100. Dans la même semaine, un sulfate d'ammoniaque contenant plus de 20 pour 100 d'azote ne m'en fournissait que 19 pour 100 et l'obtention des chiffres vrais à l'aide de l'*ammonimètre* (2) me fit reconnaître la cause de mon erreur.

Pour se convaincre de l'importance du tour de main dans la conduite de la combustion au moyen de la chaux sodée, il suffit de décomposer comparativement 0gr.5 de sulfate d'ammoniaque, 1° *au rouge vif lentement obtenu*, et 2° dans les conditions *strictement nécessaires* pour chasser l'ammoniaque du sel. Presque toujours les chiffres varieront et les écarts pourront être importants, selon les circonstances où la chaleur aura été appliquée. Un sulfate de commerce essayé avec précaution m'a fourni :

	Azote.
En chauffant modérément	20.40
En chauffant fortement et lentement	19.60
Différence sur l'azote	3.92 pour 100.

En admettant que la valeur de l'azote soit de 2 fr. 50 c. le kilogramme, un tel titrage comporte près de 20 francs de dépréciation par tonne de sulfate d'ammoniaque.

Mon but, en présentant ces considérations d'ordre essentiellement pratique, n'est pas de mettre en garde contre la méthode de dosage à l'aide de la chaux sodée, qui, heureusement simplifiée, a rendu de si grands services à la physiologie et à l'agriculture. Il est facile de comprendre, en effet, que les conditions de rapidité et d'économie doivent caractériser les méthodes adoptées dans les laboratoires de chimie agricole; aussi le procédé de combustion par l'oxyde de cuivre ne peut-il être appliqué que dans certains cas déterminés. Mais on ne saurait trop insister sur l'importance des conditions de chauffage toutes les fois que, dosant

(1) Le même tourteau brûlé rapidement m'a fourni 7.23, 7.28, 7.23 pour 100, chiffres très-concordants et qui eussent peut-être varié si la combustion avait eu lieu alternativement au gaz et au charbon.

(2) L'ammonimètre et son mode d'emploi sont décrits avec soin dans mes *Leçons de chimie agricole* (2e édition, G. Masson, Paris).

l'azote sous forme d'ammoniaque, on soumettra ce dernier gaz à l'action décomposante d'une température élevée.

Note sur une nouvelle méthode de dosage par les liqueurs titrées.

Par M. F. JEAN.

M. F. Weil a communiqué à l'Académie des sciences, en 1870, un procédé de titrage du cuivre qui repose sur les réactions suivantes :

1° En présence d'un excès d'acide chlorhydrique libre, les moindres traces de deutoxyde de cuivre sont décelées par la couleur jaune intense que prend la solution.

2° Les solutions aqueuses des sels de deutoxyde de cuivre, additionnées d'acide chlorhydrique, sont instantanément réduites à l'ébullition par le protochlorure d'étain à l'état de solutions incolores de protochlorure de cuivre, ainsi que le représente l'équation suivante :

$$2CuCl + SnCl = Cu^2Cl + SnCl^2.$$

Ce procédé de titrage, que M. F. Weill a rendu applicable même en présence du fer et du nickel et utilisé également pour le dosage du glucose, est extrêmement rigoureux et d'une exécution prompte et facile.

La coloration jaune que prend l'acide chlorhydrique en présence de deutoxyde de cuivre est si sensible qu'elle se manifeste là où l'ammoniaque et le cyanoferrure de potassium ne donnent encore aucune indication.

Mettant à profit les réactions signalées par M. F. Weil, je suis arrivé à combiner une méthode de titrage, qui est applicable au dosage des nitrates, chlorates, chlorites, hypochlorites, iodates, etc; du fer, du plomb, du manganèse, de l'étain, du cobalt, du nickel, du cyanoferride de potassium, et à l'essai des oxydes de manganèse, du minium, du sel d'étain, de la soudure des plombiers et des bronzes.

Cette méthode de titrage repose sur les réactions suivantes : Lorsque dans une solution de protochlorure de cuivre on ajoute un corps susceptible de dégager du chlore ou de passer à un degré inférieur d'oxydation, il se forme une quantité de deutochlorure de cuivre équivalente au corps chlorurant ou réduit, quantité qu'il est facile de déterminer à l'aide d'une solution titrée de protochlorure d'étain.

Connaissant la quantité de deutochlorure de cuivre formée, il est très-simple d'en déduire la quantité de nitrate de chlorate, de peroxyde, etc., qui y correspond, les diverses réactions pouvant en effet être représentées par les équations suivantes :

Pour les nitrates........	$AzO^5 + 3HCl + 3Cu^2Cl = AzO^2 + 3HO + 6CuCl.$
— chlorates........	$ClO^5 + 3HCl + 6Cu^2Cl = 5HO + 12CuCl.$
— chlorites........	$ClO^3 + 3HCl + 4Cu^2Cl = 3HO + 8CuCl.$
— hypochlorites...	$ClO + HCl + 2Cu^2Cl = HO + 4CuCl.$
— peroxydes......	$M^2Cl^2 + Cu^2Cl = 2NiCl + 2CuCl.$
— bioxydes.......	$MO^2 + 2ClH + Cu^2Cl = 2HO + 2CuCl.$

Afin de simplifier les calculs et d'éviter l'inconvénient d'avoir plusieurs liqueurs titrées, je préfère déterminer empiriquement le deutochlorure, formé aux dépens du protochlorure de cuivre, par un poids connu de nitrate, chlorate, peroxyde, etc.

Pour ne pas donner trop de développement à cette note, je ne décrirai que l'application de ma méthode au titrage des nitrates; celui des autres corps s'opérant d'une manière analogue, cet exemple suffira pour la faire comprendre.

J'emploie : 1° une solution de sulfate de cuivre contenant par litre 35 à 40 grammes de ce sel cristallisé et pur; 2° une solution concentrée de protochlorure d'étain obtenue en dissolvant environ 20 grammes de sel d'étain dans 300 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et en complétant le volume de 1 litre avec de l'eau distillée; 3° une solution diluée de protochlorure d'étain contenant environ 10 grammes de sel d'étain dissous dans 200 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et étendue d'eau pour faire un volume de 1000 centimètres cubes; 4° une solution de nitrate de potasse pur dont 5 centimètres cubes renferment 0gr.01 d'acide nitrique.

Pour déterminer le titre de la solution diluée de protochlorure d'étain par rapport à $0^{gr}.01$ d'acide nitrique, j'opère de la manière suivante : Dans un ballon en verre parfaitement blanc, j'introduis environ 10 centimètres cubes de la solution de cuivre, puis 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur ; je porte à l'ébullition et, à l'aide d'une burette graduée, j'ajoute la solution concentrée de protochlorure d'étain jusqu'à ce que tout le deutoxyde de cuivre soit ramené à l'état de protochlorure, c'est-à-dire jusqu'à ce que la liqueur de jaune qu'elle était soit devenue incolore.

A ce moment, j'introduis dans le ballon 5 centimètres cubes de la solution de nitre et je maintiens l'ébullition pendant deux à trois minutes, pour chasser le bioxyde d'azote. Le chlore produit par la décomposition du nitrate forme du deutochlorure de cuivre qui colore la solution en jaune. On verse alors goutte à goutte la solution diluée de protochlorure d'étain jusqu'à ce que la disparition de la couleur indique la fin de l'opération.

Cette opération ayant fait connaître le nombre de centimètres cubes de la solution d'étain correspondant à $0^{gr}.01$ d'acide nitrique, il est facile, en opérant d'une manière analogue, de doser l'acide nitrique dans les nitrates commerciaux et dans les engrais. Comme la présence du peroxyde de fer rendrait ce titrage inexact, il faut, dans le cas où la matière renferme du fer, le précipiter par la potasse et le séparer par filtration.

Pour déterminer le titre de la solution d'étain par rapport aux chlorates ou aux peroxydes, etc., on opère de la même manière que pour le nitrate, en ayant soin que le protochlorure de cuivre soit toujours en grand excès sur le corps oxydant.

Le dosage du cyanoferride de potassium par cette méthode ne présente aucune difficulté puisqu'il revient à un titrage de peroxyde de fer.

Le plomb, le cobalt, le nickel, le manganèse, une fois transformés en peroxydes, par l'action de l'hypochlorite de soude par exemple, peuvent être dosés par cette méthode, qui convient également bien pour l'essai commercial des miniums.

L'essai des oxydes de manganèse destinés à la fabrication du chlore revient à un titrage de cuivre : on réduit un certain volume de solution cuprique en protochlorure en y versant jusqu'à décoloration complète la solution concentrée de protochlorure d'étain, puis on fait passer dans cette solution le chlore dégagé par un poids connu du minerai de manganèse à essayer et l'on détermine avec la solution titrée de protochlorure d'étain le deutochlorure de cuivre formé par le chlore dégagé.

L'essai des oxydes de manganèse peut encore se faire de la manière suivante : on réduit un volume de la solution cuprique par le protochlorure d'étain et dans la solution incolore de protochlorure de cuivre contenant un excès d'acide chlorhydrique, on ajoute l'oxyde de manganèse à titrer et l'on fait bouillir.

Lorsque la décomposition est achevée, on titre le deutochlorure de cuivre produit par le chlore et la réduction du perchlorure de fer en protochlorure.

Il faut déterminer ensuite la quantité de deutochlorure de cuivre afférente à la réduction du perchlorure de fer ; pour cela on traite un poids de l'oxyde de manganèse à essayer par l'acide chlorhydrique. On chasse complétement le chlore par l'ébullition, puis l'on verse cette solution de chlorure de manganèse et de perchlorure de fer dans une solution de protochlorure de cuivre et l'on titre, avec la solution d'étain, le deutochlorure de cuivre produit par la réduction du perchlorure de fer.

Il suffit ensuite de retrancher cette quantité de celle trouvée en premier lieu, pour connaître le titre du manganèse esssayé, si l'on a préalablement déterminé la quantité de deutochlorure de cuivre formée par un poids connu de chlore.

Le seul inconvénient que présente la méthode de titrage qui fait l'objet de cette note est inhérent à l'emploi d'une solution titrée de protochlorure d'étain. Il faut en effet, en raison de son oxydabilité, en prendre le titre toutes les fois qu'on opère un titrage à quelques jours d'intervalle ; mais cette détermination s'effectue si rapidement que ce n'est pas là un obstacle à l'emploi de la méthode. On pourrait du reste, en conservant la solution d'étain dans un flacon à jet, sous une couche de pétrole, ou en employant le chlorure double d'étain et d'ammonium, qui renferme 35.527 pour 100 d'étain, éviter ce léger inconvénient qui est racheté largement par l'exactitude et la simplicité du procédé.

Cette méthode de titrage ne peut pas être utilisée pour l'essai des chromates, parce que la teinte verte produite par le chlorure de chrome empêche de saisir le terme final de l'opération.

TITRAGE DE L'ÉTAIN, ESSAI DU SEL D'ÉTAIN ET DE LA SOUDURE DES PLOMBIERS. ANALYSE DU BRONZE.

Si, dans une solution de protochlorure d'étain contenant un excès d'acide chlorhydrique libre, on verse goutte à goutte une solution de sulfate de cuivre, le deutochlorure de cuivre est réduit immédiatement en protochlorure et la solution ne se colore en jaune qu'au moment où tout l'étain est passé à l'état de bichlorure.

Cette réaction :

$$SnCl + 2CuCl = Cu^2Cl + SnCl^2$$

est fort sensible et une seule goutte de la solution cuprique ajoutée en excès suffit pour produire la coloration jaune du deutochlorure de cuivre d'une façon très-nette.

En s'appuyant sur cette réaction, on peut titrer le sel d'étain du commerce et évaluer très rigoureusement la quantité d'étain contenue dans la soudure des plombiers et dans divers alliages. Il suffit pour cela de dissoudre $0^{gr}.1$ d'étain pur dans 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, puis d'y verser goutte à goutte une solution de deutochlorure de cuivre jusqu'à ce qu'il se produise une légère coloration jaune. Cette opération ayant fait connaître le nombre de centimètres cubes de la solution de chlorure de cuivre qui correspond à $0^{gr}.1$ d'étain, il est ensuite très-facile de doser l'étain, soit dans le sel d'étain, soit dans les alliages, que l'on dissout dans l'acide chlorhydrique additionné d'un gros fil de platine pour hâter la dissolution des métaux.

La présence du plomb ne gêne pas le titrage, car le chlorure de plomb est complétement dissous par l'acide et il n'exerce aucune action sur le chlorure de cuivre. Il en est de même pour le fer que peut renfermer la soudure, puisque, pendant la dissolution, ce métal est réduit par l'hydrogène produit et transformé en protoxyde de fer qui n'exerce aucune influence sur l'exactitude du titrage.

Pour faire l'analyse des alliages de cuivre et d'étain, je dissous dans l'acide chlorhydrique pur, à l'abri de l'air et avec l'aide d'un gros fil de platine plongeant dans l'acide, deux poids égaux de l'alliage réduit en limaille fine. Les métaux passent en dissolution à l'état de protochlorures et l'on obtient deux solutions incolores.

Dans l'une on dose l'étain avec une solution titrée de deutochlorure de cuivre et du nombre de centimètres cubes nécessaire pour produire la coloration jaune, on tire le poids de l'étain.

Pour doser le cuivre, il faut se débarrasser du protochlorure d'étain ; dans ce but je traite la seconde solution de l'alliage par un peu de chlorate de potasse et je fais bouillir quelques instants pour chasser complétement l'excès de chlore. Le cuivre et l'étain étant ainsi transformés en bichlorures, la solution est fortement colorée en jaune et il est facile d'y doser le cuivre, en ajoutant jusqu'à décoloration une solution de protochlorure d'étain titrée par rapport à un poids connu de cuivre.

Note sur une modification des liqueurs de Fehling et Barreswil, employées au dosage du glucose.

Par M. P. Lagrange.

Pour déterminer exactement la proportion de glucose que renferment les sucres, les chimistes se servent de la liqueur de Fehling, ou plus ordinairement de celle de Barreswil.

On a reproché avec raison à ces liqueurs de manquer de stabilité, de changer de titre et, comme conséquence, d'introduire des erreurs dans l'analyse du glucose. Dans toute liqueur cuprique destinée au dosage de ce corps, il y a un point très-important à bien préciser : la quantité d'alcali nécessaire par rapport au tartrate neutre de cuivre. On se trouve entre ces deux alternatives : ou bien l'alcali n'est pas en proportion suffisante ; le réactif se décompose

alors à l'ébullition prolongée en donnant un précipité de protoxyde rouge de cuivre; ou bien l'alcali est en grand excès; il y a, dans ce cas, modification du sucre cristallisable, ce qui amène des erreurs.

Je me suis appliqué avec le plus grand soin à déterminer la quantité d'alcali convenable pour obtenir une liqueur très-stable, ne se décomposant pas à l'ébullition et n'ayant aucune action sur le sucre cristallisable. L'expérience m'a démontré que ces conditions sont remplies en prenant 40 parties de soude pour 1 partie de tartrate neutre de cuivre.

Voici la formule que je propose :

Tartrate neutre de cuivre sec..........	10 grammes.
Soude caustique pure..................	400 —
Eau distillée..........................	500 centimètres cubes.

La soude dissout avec la plus grande facilité, même à froid, le tartrate de cuivre; on obtient ainsi une dissolution très-pure de tartrate double de cuivre et de soude dans un excès de soude.

Cette liqueur, portée pendant vingt-quatre heures à l'ébullition en remplaçant l'eau d'évaporation, soit seule, soit avec addition de sucre purifié par des lavages à l'alcool absolu, pour en éliminer toute trace de glucose, n'a donné aucune réduction d'oxyde de cuivre. Elle est inaltérable à la lumière diffuse.

Le tartrate de cuivre s'obtient en décomposant le sulfate de cuivre par le tartrate neutre de soude; le précipité est lavé par décantation et séché à 100° centigrades.

On peut aussi préparer une liqueur très-pure de tartrate double de cuivre et de soude ayant la même composition et la même stabilité que la première, en se servant du procédé suivant. On décompose le nitrate ou le sulfate de cuivre par la soude; le précipité de deutoxyde de cuivre obtenu est lavé par décantation, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus trace de sel de soude. On redissout ensuite l'oxyde dans du tartrate neutre de soude, de façon que l'acide tartrique soit en rapport avec la proportion de cuivre, pour former du tartrate neutre de cuivre, puis on calcule quel poids de soude il faut ajouter à la solution pour observer les proportions indiquées plus haut, c'est-à-dire 40 parties de soude pour 1 partie de tartrate neutre de cuivre.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 19 avril 1875. — M. Frémy, en ouvrant la séance, prononce quelques paroles bien senties sur l'affreuse catastrophe dont MM. Crocé-Spinelli et Sivel sont restés les victimes.

« Qu'il me soit permis de dire ici, au nom de l'Académie, que Crocé-Spinelli et Sivel se sont conduits en braves soldats de la science, qu'ils ont sacrifié leur vie dans l'espoir d'étendre nos conquêtes scientifiques, et qu'ils sont morts au champ d'honneur.

« Le pays, je n'en doute pas, ajoute M. Frémy, saura reconnaître dignement, et pour leur mémoire et pour leurs familles, un si noble dévouement. »

— M. le Secrétaire perpétuel a reçu de M. Janssen la dépêche suivante :

Singapore, 16 avril, après midi.

« Éclipse observée. Temps non absolument pur. Résultats concernant particulièrement l'atmosphère de la couronne confirmant ceux de 1871. »

— Réponse aux remarques présentées, dans la dernière séance, par M. Faye, au sujet de la communication de M. Hildé-Brandsson contre sa théorie des cyclones; par M. Charles Sainte-Claire Deville.

— Sur la trombe des Hayes (Vendômois), 3 octobre 1871, et sur les ravages qu'elle a produits; par M. Faye. — M. Nossel, professeur de physique au lycée de Vendôme, est allé étudier sur les lieux mêmes les ravages causés par ce météore et a rédigé une note très-intéressante à ce sujet dans le *Bulletin de la Société archéologique du Vendômois* en 1872. M. Faye croit

important de reproduire cette note dans le *Compte-rendu.* Voici un échantillon des ravages qu'a causés cette trombe sur son passage : « Arbres cassés ou renversés par centaines, toitures enlevées et disparues, maisons en partie détruites, granges presque entièrement rasées, mares vidées en un instant, gerbes enlevées et dispersées, débris de toute sorte transportés au loin et semés sur son passage. » M. Faye reprend tous les phénomènes observés et en déduit des arguments qu'on continue à lui contester contre les savants qui le combattent, entre autres celui-ci : que la trombe s'est abattue de haut en bas, et qu'après son rapide passage, le calme est revenu comme avant. On ne saurait donc admettre les trombes ascendantes défendues par les météorologistes. La note est très-intéressante à lire, mais elle forme six pages du *Compte-rendu.* Nous y renvoyons donc ceux qui s'occupent spécialement de ces questions.

— Chute de poussière observée sur une partie de la Suède et de la Norwège, dans la nuit du 29 au 30 mars 1875 ; d'après des communications de MM. Nordenskiæld et Kjerulf; par M. Daubrée. — D'après le double examen microscopique et chimique, M. Daubrée conclut que cette poussière recueillie est incontestablement d'origine volcanique et a la plus grande ressemblance avec certaines poussières ponceuses d'Islande, notamment la ponce de Hrafftinurhur. Il est donc très-possible qu'elle provienne d'une éruption de cette île. Si des nouvelles ultérieures confirment cette supposition, cette pluie de poussière volcanique sera à assimiler, quant à la provenance, à d'autres dont l'Europe a déjà été témoin. Ainsi l'on sait que le célèbre brouillard sec qui, en 1783, couvrit pendant trois mois presque toute l'Europe, après avoir d'abord paru à Copenhague, où il persista cent vingt-six jours, avait pour cause une éruption de l'Islande, ainsi qu'on l'apprit plus tard. En septembre 1845, un transport de même origine, mais beaucoup moins considérable, fut observé aux îles Shettland et aux Orcades. De nombreux exemples témoignent du transport dans l'atmosphère, jusqu'à de grandes distances, de cendres volcaniques, de sables et de poussières diverses, telles que les cendres provenant d'incendies. Ainsi la cendre de la ville de Chicago est arrivée aux Açores le quatrième jour après le commencement de la catastrophe; en même temps, on avait senti une odeur empyreumatique qui avait fait dire aux Açoriens que quelque grande forêt brûlait probablement sur le continent américain.

— L'Académie procède à la nomination d'un membre dans la section de géométrie, en remplacement de M. Bertrand; élu secrétaire perpétuel.

Sur 60 votants,

M. Bouquet obtient......................	31 suffrages.
M. Mannheim..........................	24 —
M. Jordan............................	5 —

M. Bouquet, ayant obtenu *rigoureusement* la majorité, est déclaré élu.

— Observations géologiques effectuées à l'île Saint-Paul; par M. Ch. Vélain, délégué à la mission de l'Académie pour le passage de Vénus.

— Deuxième note sur la théorie des procédés d'aimantation; par M. J.-M. Gaugain.

— Sur une nouvelle source de magnétisme; note de M. Donato Tomassi, présentée par M. Desains.

— Sur l'inégale solubilité des diverses faces d'un même cristal; par M. Lecoq de Boisbaudran.

— Sur les bronzes du Japon; par M. E.-J. Maumené. — Voici l'analyse de quatre échantillons authentiques.

	Nº 1.	Nº 2.	Nº 3.	Nº 4.
Cuivre.............	86.38	80.91	88.70	92.07
Étain.............	1.94	7.55	2.58	1.04
Antimoine..........	1.61	0.44	0.10	»
Plomb.............	5.68	5.33	3.54	»
Zinc..............	3.36	3.08	3.71	2.65
Fer...............	0.67	1.43	1.07	3.64
Perte, etc.........	0.36	1.26	0.30	0.60
	100.00	100.00	100.00	100.00

MM. Gardrat et Mabille, chimistes du laboratoire de la maison Cail, ont aidé M. Maumené dans ce travail. Il paraît démontré par ces analyses, remarque M. Maumené, que ces alliages n'ont pas été faits avec des métaux purs, mais avec les minéraux entiers.

— Sur le rôle exercé par les sels alcalins sur la végétation de la betterave et de la pomme de terre; par M. Pagnoul. — Cette note, qui est le résultat de cinq années d'observation appuyées de nombreuses analyses, confirme, ainsi que le proclame l'auteur lui-même, les conclusions des récents travaux de M. Péligot. — Ajoutons qu'il y a encore dans ce mémoire une phrase pour M. Georges Ville. « Les résultats que j'ai obtenus, dit l'auteur, depuis plusieurs années, m'ont conduit à introduire le chlorure de potassium dans les formules d'engrais pour betteraves, et ce sel est aussi recommandé par M. Georges Ville. »

— De l'équivalence des alcalis dans la betterave; note de MM. P. Champion et H. Pellet. Ce mémoire paraît avoir une importance considérable et les auteurs sont d'accord aussi avec M. Péligot. On voit donc que ce dernier chimiste, qui ne fait jamais grand bruit, fait d'excellente besogne.

— Sur la découverte de deux types nouveaux de conifères dans les schistes permiens de Lodève (Hérault); par M. G. de Saporta.

— M. J. François adresse une communication sur les émanations hydrothermales et salines des stations thermales du Caucase.

— M. J. Lichtenstein adresse une note sur l'insecte que M. Holzner a signalé sur les racines de l'*abies balsanœa*. Cet insecte est un aphidien qui paraît venir d'Amérique.

— Théorie des tempêtes. Réponse à M. Faye; note de M. H. Peslin.

— Sur l'acide dextrogyre du vin; par J. Maumené. — L'auteur réclame comme signalé par lui le premier l'acide que M. Béchamp vient d'isoler dans un grand nombre de vins.

— Du rôle des microzymas dans la fermentation acide alcoolique et acétique des œufs. Réponse à M. Gayon, par M. A. Béchamp.

— Sur les effets thérapeutiques de l'oxygène; par M. Tamin-Despalle. — A la suite d'une congestion cérébrale grave, avec chute et paralysie de tout le côté droit du corps, M. Tamin-Despalle ordonna des inhalations d'oxygène pur. *Dès les premières aspirations*, le malade *déclara se sentir beaucoup mieux*. Le mouvement et la sensibilité revinrent peu à peu dans le côté paralysé. Cinq heures après le mal était conjuré. On avait consommé seulement environ 10 litres d'oxygène.

— Sur un abri-sépulture des anciens Aléoutes d'Aknañh; par M. Alph. L. Pinart.

— M. Ch. Champoiseau adresse de Galatz un tableau des prises et des débâcles du Danube.

— M. Woillez demande l'ouverture d'un paquet cacheté déposé par lui le 18 décembre 1854. Ce pli ouvert en séance contient une note ayant pour titre : « *De la reproduction, sur le poumon du cadavre, des bruits pulmonaires perçus pendant la vie par l'auscultation.* »

Séance du 26 avril. — M. Bouquet est confirmé par le Président de la République comme membre dans la section de géométrie.

— Sur les ascensions à grande hauteur. Lettre de M. Faye à M. Frémy, président de l'Académie. — Dans ma pensée, l'altitude extrême de 7,000 mètres répond à tous les besoins sérieux de la science actuelle. L'atmosphère s'étend à plus de 28 lieues au-delà; car l'observation des étoiles filantes, dont le point d'inflammation extrême se trouve vers 120 kilomètres de hauteur, assigne une trentaine de lieues d'épaisseur à la couche aérienne qui entoure notre globe. Mais de ces 30 lieues, les deux premières ont seules de l'importance et ce n'est pas l'exploration de 1 kilomètre de plus ou de moins qui pourra influer sérieusement sur les progrès de la science. Or, ce kilomètre de plus, c'est l'anéantissement temporaire de nos facultés et peut-être la mort. — Cette recommandation qui part d'un bon naturel ne sera pas écoutée des hommes avides de renommée.

— Sur la reconnaissance de l'alcool ordinaire mélangé avec l'esprit de bois; par M. Berthelot. — Ce procédé est fondé sur les réactions que MM. Dumas et Péligot ont fait connaître; il consiste à chauffer le mélange suspect avec deux fois son volume d'acide sulfurique concentré. Dans ces conditions, l'alcool méthylique fournit de l'éther méthylique gazeux, entièrement absorbable par l'eau ou par l'acide sulfurique concentré; tandis que l'alcool ordi-

naire produit de l'éthylène, gaz presque insoluble dans l'eau et dans l'acide sulfurique concentré (au moins par le fait d'une expérience de courte durée); au contraire l'éthylène peut être caractérisé et dosé en le faisant absorber par le brome.

En opérant avec les précautions ordinaires des analyses gazeuses, on peut reconnaître aussi la présence de l'alcool ordinaire dans un esprit de bois, même lorsque la proportion de l'alcool ordinaire s'élève seulement à 1 ou 2 centièmes.

— Du cycle fictif correspondant au fonctionnement des machines thermiques à cylindre ouvert, et mise en évidence de ce cycle et du poids de substance motrice formant le corps travailleur; par M. A. Ledieu.

— Sur les résultats des expériences faites par la commission de la maladie de la vigne du département de l'Hérault, en 1874. Traitement des vignes malades; note de M. Marès et, comme complément à cette communication, note sur l'emploi des sulfocarbonates alcalins de Berzelius contre le Phylloxera; par M. Dumas. — Voici en quels termes *la Revue scientifique*, journal bien en cour, analyse ces deux communications, qui ont fait grand bruit dans les journaux politiques, par suite d'un racontar de M. Dumas dans les salons dorés de M. d'Audiffret-Pasquier, quelques jours avant le scrutin qui devait essayer de le porter à l'Académie française.

« Les résultats annoncés par M. Marès sont les suivants : Sans faire disparaître le Phylloxera, les mélanges d'engrais riches en potasse et en matière azotée, surtout quand certains d'entre eux présentent des propriétés insecticides, tels que les mélanges dans lesquels entrent les sulfures alcalins et terreux, les sels d'été des salines, la suie, les cendres végétales, l'ammoniaque, la chaux, ont produit de bons effets sur les vignes malades, en activant leur végétation, en augmentant leur production et en permettant à leur fructification de s'accomplir. Après avoir présenté ces résultats obtenus, M. Marès fait remarquer que les expériences de 1874 ont placé la question du Phylloxera sur un terrain nouveau, en mettant en évidence que des vignes malades et qui auraient infailliblement péri si elles avaient été abandonnées, ont pu, grâce à des traitements spéciaux, se reconstituer, même en présence du Phylloxera qui n'a pas été détruit. Il est donc permis d'espérer qu'on finira peut-être par trouver un moyen, sinon de détruire le Phylloxera, du moins de vivre avec lui en neutralisant ses ravages.

M. Dumas, pour compléter la communication de M. Marès, présente à son tour quelques considérations à l'emploi des sulfocarbonates alcalins contre le Phylloxera. Ces sels ont surtout été expérimentés à la station viticole de Cognac. Nous devons faire remarquer en passant que la communication de M. Dumas est très-importante. En effet, les sulfocarbonates dont il avait signalé l'efficacité sont ce que l'on connaît aujourd'hui de plus énergique contre le terrible ennemi de nos vignes. Avant d'en proposer l'emploi, M. Dumas s'était assuré que les substances minérales ou organiques qu'ils peuvent rencontrer dans le sol n'agissaient pas sur eux, que l'acide carbonique les décomposait en donnant naissance à un dégagement d'acide sulfurique et de sulfure de carbone vénéneux pour l'insecte; que tout animal placé dans le voisinage de ces sels solides ou dissous ne tardait pas à périr; enfin que leur dissolution, suffisamment affaiblie, n'agissait pas sensiblement sur des plantes dont les radicelles en étaient baignées. Depuis on a fait des expériences et il a été démontré que le Phylloxera périt toujours, et promptement, lorsqu'il se trouve dans le voisinage des sulfocarbonates alcalins proposés par M. Dumas. On a employé successivement le sulfocarbonate de potassium et celui de sodium; celui-ci paraît plus efficace que celui-là. Comme les sulfocarbonates ne sont pas des sels commerciaux, il a été nécessaire d'en provoquer la fabrication. On en a employé jusqu'ici environ 3,000 kilogrammes. Le prix de revient, qui n'est pas très-élevé, le sera encore beaucoup moins quand l'usage de ces sels sera devenu plus général. »

Ecoutons maintenant M. Barral, qui ne se borne pas, comme la *Revue scientifique*, à analyser fidèlement les mémoires de MM. Marès et Dumas, mais qui, à la tête d'un journal d'agriculture, doit la vérité toute nue à ses abonnés, gens du métier qui ne se payent pas de promesses même arrosées de sulfocarbonates. M. Barral est à Avignon et c'est de ce pays qu'il écrit sa chronique agricole en date du 4 mai dernier.

« Quand nous sommes arrivé ici, écrit M. Barral, nous avons trouvé tous les esprits sur-

excités et se plaignant amèrement qu'on annonçât comme fait accompli ce qui n'est peut-être qu'un espoir susceptible d'être déçu. L'extrait suivant du journal le *Messager du Midi*, qui vient de paraître, montrera l'état de l'opinion publique. Le directeur de ce journal avait écrit à M. Dumas pour lui demander de vouloir bien dire ce qu'il en était de la découverte vraie, fausse ou probable d'un moyen certain de détruire le Phylloxera. M. Dumas n'a pas répondu directement; il a envoyé divers rapports publiés par la Commission du Phylloxera, il y a déjà plusieurs mois. Le *Messager du Midi* s'exprime ainsi :

Ainsi que nous l'avons annoncé hier, nous commençons aujourd'hui la publication des *Rapports officiels* que nous a envoyés M. Dumas, et qui traitent des moyens essayés sous sa direction pour arrêter les progrès du Phylloxera.

Nous rappelons à nos lecteurs que M. Dumas nous a envoyé ce Rapport en réponse à une lettre que nous lui avions adressée pour le prier de nous dire s'il était vrai, conformément au propos que l'agence Havas et nos confrères de la presse parisienne lui faisaient tenir chez M. d'Audiffret-Pasquier, qu'on eût découvert un remède efficace et pratique contre le redoutable insecte. (« Le Phylloxera n'est plus. — Il a vécu », aurait dit M. Dumas.)

Nous devons ajouter que nous nous attendions à une autre réponse de la part de l'illustre président de la Commission centrale du Phylloxera. Ce que nous lui demandions, et ce que la Provence et le Languedoc lui demandaient avec nous, c'était une déclaration catégorique, par oui ou par non, au sujet de la nouvelle qu'on avait lancée, sous le couvert de sa grande autorité, d'un bout de la France à l'autre. Au lieu de cela, M. Dumas nous envoie tous les documents qui ont trait à cette nouvelle et nous laisse, ainsi qu'à nos lecteurs, le soin de décider, pièces en main, si elle était exacte.

M. Dumas a donc refusé de trancher lui-même la question que nous lui avions posée.

Nous appelons l'attention de nos lecteurs sur l'absolue réserve que le célèbre chimiste a cru devoir garder dans cette circonstance. Cette attitude de la part d'un homme aussi compétent dans la matière doit les mettre en garde contre les incroyables assertions que publient en ce moment les journaux de Paris, et qui prouvent une fois de plus que le principal souci de ces feuilles n'est pas de connaître à fond ce don elles parlent.

Nous n'hésitons pas à dire que la légèreté avec laquelle la presse parisienne traite des points aussi graves mérite les qualifications les plus sévères. Exposer à des déceptions cruelles tout un pays dans le cœur duquel on aurait fait naître, sans motifs suffisants, d'immenses espérances, est un acte répréhensible au premier chef.

Que nos lecteurs, sur la foi de quelques articles écrits avec une insouciance blâmable, ne s'abandonnent donc pas avec une confiance sans borne, et ne considèrent par d'ores et déjà le Phylloxera comme vaincu.

M. Barral réplique à cette lettre :

« Les journaux parisiens ne sont peut-être pas aussi coupables (en effet, si on leur a soufflé ce qu'ils ont dit) que le croit le *Messager du Midi*. Quant à nous, nous avions adressé à l'*Opinion nationale* un article plein de réserves que nous allons reproduire ici :

LA DESTRUCTION DU PHYLLOXERA.

Nous voudrions avoir la certitude absolue qu'on est dès aujourd'hui maître du fléau du Phylloxera ; nous voudrions partager l'enthousiasme manifesté à cet égard par la plupart des journaux. Malheureusement, on a beaucoup exagéré, nous sommes obligé de le dire, les communications faites par M. Dumas tant à l'Académie des sciences qu'à la Société d'agriculture. L'illustre savant s'est montré un peu moins affirmatif qu'on s'est plu à le dire ; il a exposé les espérances de la science, mais en faisant toutes les réserves exigées par la vérification expérimentale nécessaire. En fait, la question de la destruction du Phylloxera n'est pas beaucoup plus avancée qu'au mois de novembre dernier. Comment en serait-il autrement, alors que le Phylloxera reste inerte pendant tout l'hiver et ne recommence son action destructive et sa multiplication qu'après la venue des premières chaleurs? On a donc l'espoir aujourd'hui, comme il y a six mois, qu'en traitant la vigne à la fois par un insecticide et par des engrais, on pourra lutter contre l'invasion du puceron souterrain, contre sa multiplication, et obtenir même sa destruction. Les résultats de toutes les expériences faites jusqu'à ce jour s'accordent sur un point, c'est que le sulfocarbonate de potasse, à une dose assez faible pour ne pas nuire à la vigne, tue l'insecte. Le viticulteur qui arrose le trou dans lequel il doit mettre le fumier au pied de ses vignes, avec une dissolution de sulfocarbonate à 1/500^e, est certain de détruire en grande partie l'insecte et de donner à la vigne une grande vigueur de végétation. Cela suffira-t-il ? On ne le sait pas encore.

C'est maintenant l'époque convenable pour faire l'essai du remède, comme ce l'a été au mois de novembre dernier. Cette époque convenable est, en effet, celle où l'on donne aux vignes des labours pour l'enfouissement des engrais. Les quantités à répandre par hectare, si nous avons bien compris le savant secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences, seraient de 100 kilogrammes de sulfocarbonate, avec cinq cents fois le même poids d'eau, c'est-à-dire 500 hectolitres. Cela ne serait pas une petite affaire. Il est très-vrai d'ajouter que M. Dumas pense qu'il n'est pas nécessaire de chercher à détruire complétement un insecte dans un vignoble, d'autant plus qu'il pourrait revenir des vignobles voisins. Avec une dose beaucoup moindre, on pourrait obtenir un effet suffisant, à la condition d'une bonne fumure faite immédiatement après l'arrosage avec addition de sulfocarbonate. Une fumure convenable serait, par exemple, de 500 à 600 kilogrammes de guano, ou bien encore la moitié de cette dose avec une égale quantité de superphosphate de chaux. Mais tout le monde comprendra qu'on n'aura pu vérifier les résultats qu'aux vendanges prochaines, et que d'ici-là une grande circonspection, n'excluant pas, si l'on veut, de vifs espoirs, doit être conservée.

Quoi qu'il en soit, voici comment M. Dumas conseille d'agir suivant les circonstances dans lesquelles on se trouve. S'il faut circonscrire et arrêter les progrès du Phylloxera, dans un pays où il vient de faire sa première apparition, il suffira de traiter quelques centaines de ceps constituant la première tache et ses alentours. Pour les circonstances de cette nature, et en s'y prenant à temps, la dépense en insecticide et en main-d'œuvre ne peut pas être considérable. Pour renouveler une plantation de vignes dans une contrée envahie par le Phylloxera, il sera absolument nécessaire de faire au moins deux applications de sulfocarbonate par an, l'une au printemps, l'autre à l'automne; mais la faible extension des racines, pendant les trois premières années, rendrait si faible la quantité de sulfocarbonate nécessaire pour les atteindre toutes, que la dépense s'élèverait à peine à 50 ou 60 francs par hectare pour la première année, tout au plus au double pour la deuxième année, et au triple pour la troisième, donnant une moyenne de 100 à 120 francs par hectare, jusqu'au moment où la vigne commence à produire. Nous souhaitons vivement que les essais de sulfocarbonate réussissent complétement. Nous venons de vérifier sur les lieux la situation actuelle du fléau dans le Sud-Est; malheureusement le Phylloxera résiste toujours. Le traitement est difficile à appliquer, à raison surtout de l'énorme quantité d'eau qu'il exige; le salut des vignes est donc encore incertain. Ce que les viticulteurs demandent surtout à la science, c'est de leur permettre d'arriver à détruire le Phylloxera sans grever le revenu de frais trop supérieurs au rendement obtenu. Il faut espérer que les expériences entreprises amèneront à des résultats plus complets, nécessaires pour la pratique.

L'idée de l'emploi du sulfocarbonate appartient à M. Dumas; c'est une idée extrêmement heureuse. Elle lui a été suggérée après que l'on eut constaté, il y a deux ans environ, que le sulfure de carbone agissait très-efficacement pour tuer le Phylloxera. Mais le sulfure de carbone, liquide très-volatile et très-combustible, était d'un emploi presque impossible. M. Dumas a pensé avec raison que si l'on fixait le sulfure de carbone sur le sulfure de potassium ou sur celui de sodium, pour former du sulfocarbonate de potassium ou de sodium, comme on fait du sulfate de potassse ou de soude par l'action de l'acide sulfurique sur la potasse ou la soude, on obtiendrait un sel qui, dans le sein de la terre, se décomposerait avec facilité et fournirait peu à peu à l'insecte deux poisons. En effet, par l'action de l'acide carbonique en présence de l'humidité, le sulfocarbonate dégage du sulfure de carbone et de l'hydrogène sulfuré, plus de la potasse qui est utile à la vigne. Ces réactions se font lentement et constituent un milieu fatal au puceron, sans porter préjudice au cep, si l'on ne dépasse pas les doses qui viennent d'être indiquées. Les radicelles et les racines elles-mêmes peuvent vivre d'autant mieux que l'engrais ajouté en même temps que l'insecticide permet aux plantes de reprendre toute leur vigueur. Il a été démontré que le Phylloxera, par l'action de ses suçoirs sur les racines, diminue ou fait disparaître les principaux principes immédiats de la vigne, le sucre, l'amidon, la pectine, l'acide oxalique. Faire disparaître une partie des Phylloxeras et donner aux radicelles un milieu où se trouve la nourriture la plus convenable pour la vigne, c'est certainement préparer l'espoir d'une bonne récolte, malgré la présence du puceron dévastateur.

Tels sont les faits aujourd'hui connus. Dans la pratique agricole, il faut se garder d'aller au delà de ce qui est déjà expérimentalement établi; nous ajouterons seulement que ce que l'on sait du passé permet de prévoir un avenir favorable. »

M. Barral revient une seconde fois, dans son numéro du 15 mai, sur cette malencontreuse nouvelle donnée, et aussitôt retirée, de la destruction assurée du Phylloxera.

« L'annonce du triomphe définitif de la science sur le terrible fléau de la vigne a été reçue avec un véritable enthousiasme. Puis, quand les détails ont été connus, ils ont été accueillis avec une surprise bientôt mêlée de doute. La déception a été grande et presque irritée. On a pu le constater par la citation que nous avons faite d'un premier article du *Messager du Midi* (voir cet article plus haut). Le même journal, continuant l'examen des divers rapports sur lesquels les journaux de Paris s'étaient appuyés pour annoncer la solution définitive de la question du Phylloxera, conclut ainsi :

Il appert de ces rapports que, parmi les substances qui tuent le Phylloxera, les sulfocarbonates de potassium et de sodium sont les seuls qui aient donné des résultats complets, mais qu'ils ne peuvent atteindre le puceron souterrain qu'après avoir été dissous dans une quantité d'eau relativement considérable, et que ce mode d'emploi serait beaucoup trop coûteux.

Ainsi donc, M. Mouillefert, opérant sous la direction de M. Dumas, a bien trouvé une substance qui tue le Phylloxera quand elle peut l'atteindre ; mais il n'a pas encore trouvé le moyen de porter économiquement cette substance au contact de l'insecte.

Dès lors, si le remède est efficace, il n'est pas pratique ; et, par suite, on n'en est malheureusement encore qu'à la moitié du chemin.

La conclusion est donc qu'IL N'EST PAS VRAI qu'on ait découvert un moyen efficace et pratique pour sauver nos vignobles.

Cette conclusion, ajoute M. Barral, nous paraît aller un peu au-delà de la vérité; on est tombé dans un doute trop absolu après avoir eu une confiance trop entière. En fait, il n'est pas vrai d'affirmer qu'on n'a rien découvert; mais il est juste de dire que la preuve de la découverte n'est pas encore faite; il faut attendre les résultats des expériences entreprises aujourd'hui, et qui n'auront dit leur dernier mot qu'après les vendanges. »

A six mois, par conséquent, comme pour l'élection de M. Dumas à l'Académie française.

— Sur les méthodes à employer pour le maintien des ports; par M. Ferdinand de Lesseps.

— M. Lacaze Duthiers présente le troisième volume des *Archives de zoologie expérimentale*. qu'il publie à la librairie Reinwald.

— M. Daubrée rappelle que dans la séance précédente, en signalant la chute de poussière récemment observée en Norwège et en Suède, il avait supposé, d'apès un examen minéralogique, que cette poussière provenait d'une éruption volcanique d'Islande. Aujourd'hui même, certains journaux français apprennent, en effet, qu'une grande éruption vient d'avoir lieu dans le nord-est de cette île, non loin de Myvatn; signalée dès le mois de décembre dernier, elle continuait encore en février. L'origine attribuée à cette poussière se trouve donc confirmée par cette nouvelle que transmet le *Journal officiel* du 26 avril dernier.

— L'ascension à grande hauteur du ballon le *Zénith*. Relation de M. Gaston Tissandier. — Après avoir rapidement retracé l'histoire de l'ascension, M. Tissandier arrive aux deux points qui ont si vivement préoccupé l'attention du monde savant. Quelle est la hauteur maximum atteinte par l'aérostat? Quelle est la cause de la mort de Crocé-Spinelli et de Sivel?

« La première question peut être aujourd'hui considérée comme résolue, par l'ouverture des tubes barométriques témoins imaginés par M. Janssen et déjà employés par Sivel et Crocé-Spinelli lors de leur ascension de 1874, à 7,300 mètres. Ces tubes, de $0^{m}.50$ de hauteur, de 1 à 2 millimètres de diamètre intérieur, sont remplis de mercure. Ils sont recourbés à leur partie inférieure, qui se termine par une ouverture capillaire. Sous l'influence de la dépression, le mercure s'échappe en gouttelettes. Les tubes placés dans de la sciure de bois sont contenus dans une boîte scellée au départ et qui doit être rapportée intacte. Au retour, la quantité de mercure qu'ils contiennent permet de déduire la dépression qu'ils ont subie.

L'opération, en ce qui concerne l'ascension du *Zénith*, a été faite dans le laboratoire de physique de la Sorbonne, en présence et avec le concours de MM. Berthelot, Jamin, Hervé

Mangon. Les tubes que j'ai rapportés ont été placés sous la machine pneumatique avec un baromètre. On fait progressivement le vide jusqu'à ramener la colonne de mercure à l'extrémité courbée du tube dans les conditions où elle devait se trouver au moment où nous avons atteint la plus grande hauteur. Un tube avait été cassé, quelques autres avaient éprouvé des accidents ou fonctionné mal; mais il y en a deux dont la marche a été régulière, et qui nous ont fourni des résultats concordants. Ils tendent à établir que la plus faible pression était de 264 à 262 millimètres, ce qui porte la hauteur maximum à 8540 mètres et à 8600 mètres (correction faite de la pression à la surface du sol).

Le baromètre anéroïde que j'avais emporté a été également vérifié sous la machine pneumatique, et nous avons reconnu qu'il donnait des indications exactes, après l'ascension comme avant. Comme au moment de mon anéantissement à 8,000 mètres l'aiguille de ce baromètre passait rapidement sur le chiffre de la pression 28 (8002 mètres), j'ai la persuasion que nous avons atteint cette altitude de 8,600 mètres dès la première ascension. Après la première descente, Crocé-Spinelli et très-certainement Sivel vivaient. Ils ont été frappés de mort, quand le ballon a atteint une seconde fois les niveaux élevés qu'il venait de quitter mais qu'il n'a pas dû dépasser, son volume et son poids ne lui permettant certainement pas de monter plus haut.

Il ne me semble pas douteux que la mort de mes infortunés compagnons est la conséquence de la dépression atmosphérique et de leur double et long séjour dans les régions de l'air raréfié. L'air particulièrement sec n'a peut-être pas été sans exercer encore une funeste influence.

On se demandera quelle est la cause de mon salut. Je dois la vie probablement à mon tempérament lymphatique, peut-être à un évanouissement plus complet, sorte d'arrêt des fonctions respiratoires.

J'ajouterai que les rares ascensions en hauteur précédentes sont loin de l'altitude que nous avons atteinte : Gay-Lussac, en 1804, a été à 7,004 mètres; Robertson et Lhoest, en 1803, à 7,400 mètres; Barral et Bixio, en 1852, à 7,016 mètres; Welsh, la même année, à 6,990 mètres. On voit que tous ces voyages ont eu pour limite les hauteurs de 7,000 à 7,400 mètres, que l'on peut considérer, selon nous, comme les bornes de l'atmosphère respirable.

Notre maître et ami, M. Glaisher, en 1862, est monté à l'altitude de 8.838 mètres; là il s'est évanoui et a failli perdre la vie. Quant à la hauteur de 11,000 mètres qu'il suppose avoir atteinte au-delà, elle nous paraît très-contestable, il ne la détermine que par une proportion algébrique dont les éléments incertains sont déduits de la vitesse de l'aérostat à la montée et à la descente.

J'ai la persuasion que Crocé-Spinelli et Sivel vivraient encore, malgré leur séjour prolongé dans les hautes régions, s'ils avaient pu respirer l'oxygène. Ils auront, comme moi, subitement perdu la faculté de se mouvoir; mais ces nobles victimes ont ouvert à l'investigation scientifique de nouveaux horizons. Ces soldats de la science, en mourant, ont montré du doigt les périls de la route, afin que l'on sache, après eux, les prévoir et les éviter. »

— Sur une extension analytique du principe de correspondance de M. Chasles; par M. L. Saltel.

— Sur les courbes d'ordre n à point multiple d'ordre $n-1$; par M. B. Niewenglowski.

— Sur le développement de la fonction perturbatrice suivant les multiples d'une intégrale elliptique; par M. Hugo Glyden.

— Sur les perceptions binauriculaires; par M. F.-P. Le Roux.

— Recherche et dosage de l'alcool méthylique en présence de l'alcool vinique; par MM. Alph. Riche et Ch. Bardy. Nous publierons cette note *in extenso*.

— Sur le spiroscope, appareil destiné à l'étude de l'auscultation, de l'anatomie et de la physiologie du poumon; par M. Woillez.

— Sur un nouveau procédé pour compter les globules du sang. Note de M. G. Hayem et A. Nachet.

— Pays vignobles atteints par le Phylloxera en 1874. Note de M. Duclaux.

— M. Dumas fait connaître à l'Académie la perte considérable que les sciences viennent

d'éprouver en la personne de M. Anton. Schrötter, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences de Vienne.

« Pendant quarante années consacrées au professorat ou à des recherches personnelles M. Schrötter s'est montré l'un des plus éminents interprètes de la science et l'un des plus féconds expérimentateurs. Son nom demeure attaché à l'une des plus brillantes découvertes, celle du phosphore amorphe. L'Académie, en lui accordant à cette occasion un de ses prix annuels, avait voulu marquer à la fois l'importance de cet événement au point de vue de l'hygiène publique, et son extrême intérêt au point de vue de la philosophie naturelle. On ne saurait oublier, en effet, les doutes qui s'élevèrent de toutes parts lorsque M. Schrötter fit connaître le phosphore rouge, identique par sa nature avec le phosphore ordinaire et différent de celui-ci par toutes ses propriétés. M. Schrötter avait réalisé, au sujet du phosphore, ce que la nature a fait seule jusqu'ici au sujet du charbon, qu'elle nous offre tantôt sous forme de diamant, tantôt sous celle de graphite. La voie qu'il a ouverte dans ces transformations dimorphiques des corps simples reste encore à parcourir. »

Profitons de l'éloge que fait M. Dumas de cette découverte mémorable du phosphore rouge, pour rappeler que notre collaborateur M. Emile Kopp avait aussi obtenu le phosphore rouge et qu'il en poursuivait l'étude lorsque M. Schrötter l'annonça avant lui au monde savant.

Comme secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences de Vienne, nous avons souvent reçu des lettres de cet illustre savant et leur forme en était toujours d'une excessive politesse, elles étaient même d'une amabilité qui charmait.

— Sur la précipitation de l'argent par le protoxyde d'uranium; par M. Isambert. — Le fait de la précipitation de l'argent métallique par certains oxydes est simplement le résultat de l'action réductrice de certains sels de protoxyde sur l'oxyde d'argent; le protoxyde d'urane n'est pas le seul oxyde qui jouisse de cette propriété.

— Sur l'action du platine et du palladium sur les hydrocarbures de la série benzénique; par J.-J. Coquillion. Note présentée par M. A. Wurtz.

— Sur la loi des variations diurnes et annuelles de la température dans le sol; par M. Peslin.

— Sur la théorie des tempêtes; par M. Cousté.

— Observations sur les altérations spontanées des œufs. — Réponse à M. Béchamp; par M. U. Gayon.

— Sur la faune helminthologique des côtes de la Bretagne; par M. A. Villot.

— Sur un nouveau type intermédiaire du sous-embranchement des vers; par M. Edm. Perrier.

— Sur l'ornementation des fibres ligneuses striées et leur association aux fibres ponctuées ordinaires dans le bois de certains genres de conifères; par M. G. de Saporta.

— Sur les dépôts glaciaires de la vallée inférieure du Tech; par M. E. Trutat.

— M. J. Vinot signale plusieurs erreurs assez *corsées* qu'il a trouvées dans le dernier *Annuaire du Bureau des longitudes*, soit par exemple :

1er mars 1875. — Lever de Mercure.........	5 h. 24 m.	*au lieu de*	6 h. 24 m.
— Coucher —	3 56	—	5 55

En général, ce sont les heures qui manquent de précision ; un autre exemple :

1er novembre 1875. — Lever de Vénus.......	9 h. 43 m.	*au lieu de*	7 h. 22 m.

A cela près, les minutes sont assez exactes.

Séance du 3 mai. — Lettre de Sa Majesté Don Pédro d'Alcantara, empereur du Brésil, à MM. les Secrétaires perpétuels. Cette lettre est un duplicata plus explicite de la dépêche par laquelle Sa Majesté remerciait l'Académie du choix qu'elle avait fait d'elle comme correspondant.

— Madame veuve Poncelet fait connaître à l'Académie son désir de joindre au Prix Poncelet un exemplaire des *Œuvres* du général. Elle met, dans ce but, à la disposition de l'Académie la somme de 10,000 francs.

M. le Président répond, comme feu Louis-Philippe, que c'est toujours avec un nouveau plaisir que l'Académie encaissera la dite somme « avec respect. »

— Rapport sur un appareil à titrer l'alcool des vins; présenté par M. Malligand. — Ce très-long et très-consciencieux rapport dû à M. Thénard, et qui ne forme pas moins de 19 pages du *Compte-rendu*, se termine par une approbation complète. « Votre Commission déclare que l'ébullioscope Vidal, corrigé par M. Malligand, fournit le meilleur procédé connu jusqu'ici pour titrer l'alcool dans les vins, et elle conclut à ce que l'Académie vote des remercîments à son auteur et l'insertion de son Mémoire (qui ne sera jamais inséré) au *Recueil des savants étrangers.* »

— Recherches sur les phénomènes produits dans les liquides par des courants électriques de haute tension ; par G. Plaute.

— Echelle typographique décimale pour mesurer l'acuité de la vue; par M. Monoyer.

— Observations sur la nouvelle source de magnétisme signalée par M. D. Tommasi. Note de M. Maumené.

— Étude sur le sucre interverti; par M. E.-J. Maumené.

— Sur la décomposition des corps gras neutres. Mémoire de M. S.-C.-A. Bock, de Copenhague. — Nous publierons le résumé envoyé par l'auteur *in extenso.* Le procédé de M. Bock est adopté dans beaucoup de fabriques, il a besoin d'être connu et, bien que nous en ayons déjà parlé dans notre journal, nous profiterons de la rédaction même de l'auteur, pour le remettre sous les yeux de nos lecteurs.

— Sur un nouvel appareil pour la fabrication continue des superphosphates de chaux. — L'auteur annonce qu'il peut produire en moyenne 30,000 kilogrammes de superphosphate par journée de travail. Le mémoire de M. Thibault, présenté par M. Peligot, est renvoyé à la Commission des arts insalubres. Ajoutons qu'un rapport de M. Cloez sur ce procédé vient de paraître, accompagné d'une planche, dans le numéro de mai du *Bulletin de la Société d'encouragement.* — L'auteur a pris un brevet le 20 mars 1874 sous le 102687.

— Action des alcalins sur la composition du sang. Recherches expérimentales sur la prétendu anémie alcaline; par M. Z. Pupier.

— Études expérimentales sur les mouvements rotatoires de manége chez un insecte et le rôle, dans leur production, des centres nerveux encéphaliques; par M. Faivre.

— M. A. Bobierre adresse un mémoire ayant pour objet des recherches sur la volatilisation de l'azote du guano péruvien.

— Lettre de M. Galle, directeur de l'observatoire de Breslau, touchant la détermination de la parallaxe solaire par les observations de la planète *Flore* (communiqué par M. Le Verrier). — Voici en quels termes, aussi concis qu'exacts, M. Victor Meunier rend compte de cette très-curieuse communication.

« M. Galle est cet astronome justement célèbre pour avoir été le premier à voir des yeux du corps et pour avoir vu le jour même de septembre 1846, où M. Leverrier lui en envoyait les éléments, la planète Neptune que notre savant compatriote avait vue des yeux souverains de l'analyse.

« Il a eu l'idée d'employer le passage des planètes télescopiques à la détermination de la parallaxe solaire; non point, comme pour Vénus, leur passage sur le soleil, puisque situées bien plus loin que nous du centre commun, elles ne s'interposent jamais entre ce centre et la terre, — mais leur passage derrière le soleil. Leur exiguïté même et ce fait qu'elles sont entièrement dépourvues d'atmosphère, constituent ici des circonstances particulièrement favorables. Utilisant les observations de Flore, pendant l'année 1873, M. Galle est arrivé à la parallaxe 8″.873 qui ne diffère que de 5 millièmes de seconde de celle (8″.878) que M. Cornu a déduite l'année dernière de la vitesse de la lumière et de 7 millièmes de seconde de celle que M. le Verrier a tirée des perturbations de la planète Mars et de 6 millièmes de seconde (8″.879) des derniers calculs de M. Puiseux, ce qui donne un autre accord très-remarquable avec le résultat de M. Cornu et le résultat des observations de Flore.

Ce résultat vraiment surprenant était communiqué lundi, 3 mai, à l'Académie. »

— Lettre de M. Palisa. Éléments de la planète 10 Adria (communiquée par M. Le Verrier).

— Note de M. Perrotin, transmise par le Directeur de l'observatoire de Toulouse, comprenant des éléments et une éphéméride de la planète 138 Tolosa (Communiquée par M. Le Verrier).

— Sur une nouvelle définition géométrique des courbes d'ordre n à point multiple d'ordre $n-1$. Note de M. G. Touret, présentée par M. Chasles.

— Théorème sur les covariants; par M. Jordan.

Action des aimants sur les gaz raréfiés renfermés dans des tubes capillaires et illuminés par un courant induit; par M. J. Chautard.

— Sur la solubilité du nitrate de soude et sa combinaison avec l'eau; par M. A. Ditte. — Nous publierons ce mémoire *in extenso* vu son utilité.

— Sur les caractères du glycocolle; par M. Engel.

— De l'action du fer sur la nutrition; par M. Rabuteau. — Sous l'influence du protochlorure de fer, l'urine contient plus d'urée en moyenne, 10 pour 100 en plus. Quant aux globules du sang, chez une jeune fille profondément anémique, qui, au début de l'administration du fer, n'avait que 2,919,000 globules rouges par millimètre cube de sang, ce dernier, après quatre jours de traitement à la dose de 10 centigrammes, en contenait 3,460,000; après huit jours 3,696,000 et le vingtième jour 4,578,000. La guérison était complète; car le nombre des globules rouges n'est en moyenne que d'environ 4,500,000 par millimètre cube chez les sujets en état de santé.

Il est vrai d'ajouter que le protochlorure de fer, tel que M. le docteur Rabuteau l'a recommandé le premier, est un des ferrugineux les plus actifs et qui font le moins attendre la guérison, sans fatiguer le malade.

— De l'action de quelques composés sur la germination des graines (bromure de camphre, borate, silicate et arséniate de soude). Note de M. Heckel, présentée par M. Duchartre.

— M. W. de Fonvielle adresse une note sur sa dernière ascension aérostatique qui a été jusqu'à 3,800 mètres et a parfaitement réussi. Il y avait au moins quatre couches de nuages dont l'épaisseur, vers 4 heures, était au moins de 5,000 mètres et qui commençait à 600 mètres du sol. La seconde couche allait dans la direction du sud-ouest, tandis que la première et la seconde avaient la même direction ouest. La neige était composée de fines aiguilles prismatiques non ramifiées ressemblant à du crin coupé.

A 3,000 mètres, le soleil étant à l'horizon du nuage qui se terminait à cette altitude, on a aperçu à la fois deux ombres du ballon : celle du haut était allongée, immense et droite; celle du bas était renversée, mais non déformée. Les deux ombres du bas étaient entourées d'une immense auréole. Un peu plus haut, trois auréoles ont été vues à la fois : une autour du ballon, une autour de la nacelle, et enfin une autour du ballon et de la nacelle. Dans toutes ces auréoles, le rouge était en dedans.

— M. Berthelot communique une lettre de M. G. Hinrichs sur une chute de météorites tombées dans l'État d'Iowa. Cette chute, qui a eu lieu le 12 février 1875, ne peut être comparée qu'avec les grandes chutes de Knyahinya (1866), d'Orgueil (1866) et de l'Aigle (1803). On a ramassé déjà plus de 100 kilogrammes de fragments; mais, d'après les calculs de l'ingénieur Ch. Irish, on n'a trouvé jusqu'ici que les morceaux d'une portion minime du météore. Cette météorite paraît appartenir au groupe des *sporadosidères oligocidères*. M. G. Hinrichs s'est procuré 25 kilogrammes de ces fragments qu'il destine aux musées de l'Europe, et spécialement au Muséum de Paris, ce qui est bien aimable de sa part, dit M. Daubrée en le remerciant.

— M. Baudrimont adresse des observations relatives aux ascensions aéronautiques très-élevées et indique des moyens qui permettraient d'éviter une partie des dangers qu'elles présentent.

— Sur des courants de directions différentes dans le ciel; par M. Chapelas.

— Sur la propriété décolorante de l'ozone; par A. Boillot. — « En attendant la fin des nouvelles expériences que je poursuis en ce moment, pour en communiquer les résultats à l'Académie, je crois pouvoir dès à présent formuler, ainsi qu'il suit, une des conséquences les plus importantes auxquelles ces expériences m'ont déjà conduit :

« L'une des propriétés les plus saillantes de l'ozone, surtout à cause des applications dont elle est susceptible, est le pouvoir décolorant de ce corps. L'ozone, en effet, agit sur les substances animales et végétales en les décolorant.

« Les effets de blanchiment attribués au chlore sont dus à la formation de l'ozone; voici comment : L'ozone employé directement agit comme agent d'oxydation en s'emparant de

l'hydrogène de la substance avec laquelle il est en contact ; il en résulte un effet de coloration, si cette substance est colorée.

« En faisant agir le chlore sur une matière végétale ou animale, ce corps décompose une certaine quantité d'eau pour s'emparer de son hydrogène et former de l'acide chlorhydrique; l'oxygène provenant de cette réaction est transformé en ozone qui, à son tour, s'empare de l'hydrogène constituant la matière soumise à l'épreuve, laquelle perd sa couleur, si elle en a une. Soit que l'ozone agisse directement tout formé, soit que ce corps résulte de l'action du chlore, l'explication des effets observés est, au fond, la même; c'est l'ozone qui agit comme agent oxydant et décolorant. »

Séance du 10 mai. — M. Le Secrétaire perpétuel annonce qu'il a appris, par l'ambassade des Pays-Bas, l'envoi du diplôme de Docteur honoraire de l'Université de Leyde à trois membres de l'Académie des sciences : MM. Milne-Edwards, Regnault, Des Cloiseaux.

— M. le comte Du Moncel présente à l'Académie, au nom de M. Émile Duchemin, le dernier type de la boussole circulaire qui vient d'être construit pour *le Magenta*.

La boussole circulaire, un peu modifiée depuis les premiers types qui ont été réalisés, consiste maintenant en trois anneaux aimantés. Ce système possède une grande puissance de direction, une grande stabilité et le minimum d'oscillations si gênantes dans l'observation; en quelques instants, le triple cercle a pris sa position fixe.

M. Du Moncel, si compétent dans ces questions, fait valoir avec une grande force toutes ces qualités, aussi sa communication est-elle tout un rapport, si la boussole circulaire avait besoin d'un rapport après les résultats favorables des expériences pratiques qu'elle a obtenus à bord de plusieurs bâtiments de l'État.

Elle a affirmé en effet ses qualités spéciales sur plusieurs mers. Elle a triomphé dans les eaux françaises, en Espagne, en Afrique, aux Antilles, en Asie.

De ce dernier point du monde arrive à l'auteur, aujourd'hui même, un précieux témoignage d'encouragement que le cabinet de Son Excellence le ministre de la marine et des colonies lui transmet en ces termes (nous copions textuellement) :

Paris, ce 7 mai 1875.

Monsieur Emile Duchemin, 25 rue Clapeyron.

Je vous transmets, avec plaisir, copie ci-jointe d'une note que M. le contre-amiral baron Duperré a adressée au ministre par le dernier courrier et dans laquelle M. le commandant du Duchaffaut rend compte des essais de votre boussole à bord de son bâtiment.

Recevez, Monsieur, etc.

Le contre-amiral, chef d'état-major et du cabinet du ministre,
Signé : Garnault.

Note sur le compas Emile Duchemin observé à bord du Duchaffaut depuis le 1er novembre 1874 jusqu'au 15 mars 1875.

« Le compas magnétique de M. Duchemin a une plus grande puissance magnétique que le compas réglementaire que nous possédons à bord, ce qui augmente sa fixité d'abord et rend ensuite les déviations locales moins fortes que sur tout autre.

Les résultats obtenus à bord (1) en comparant les deux boussoles, placées successivement dans le même habitacle, et sous l'influence des mêmes causes de déviation, sont en faveur de la boussole Duchemin.

Comparé à un compas liquide, le compas Duchemin est moins mobile et sa fixité relative donne plus de facilité pour prendre les relèvements à la mer.

Le capitaine de frégate commandant,
Signé ; Lehelloco.

Saïgon, 15 mars 1875.

Pour copie conforme : *Le capitaine de frégate, chef d'État major,*
Signé : De Premesnil. »

---

(1) Le *Duchaffaut* quittait Toulon le 1er novembre 1874.

Ces pièces, dont M. Duchemin a bien voulu nous adresser un duplicata, n'ont pas paru dans le *Compte-rendu*, mais analysées seulement, comme d'habitude, dans quelques lignes fort sèches, ce qui nous engage à publier ici textuellement cette importante communication.

L'Académie a prié MM. Bréguet et Du Moncel de s'adjoindre à l'ancienne commission. Or, tous les commissaires de l'Académie, à moins de s'embarquer eux-mêmes pour faire le tour du monde avec la boussole Duchemin, ne peuvent rien opposer aux nombreux rapports des officiers de marine.

— Sur la substitution, par approximation, entre des limites déterminées, du rapport des variables d'une fonction homogène de deux variables à une autre fonction homogène du même degré; par H. Résal.

— Observations sur les Pandances de la Nouvelle-Calédonie; par M. Ad. Brongniart.

— Locomotive à patins de M. Fortin-Herrmann; par M. Tresca.

— Sur la loi de la détente pratique dans les machines à vapeur, par M. A. Ledieu.

— Documents recueillis par la mission envoyée à Pékin pour observer le passage de Vénus. Communication de M. Fleuriais. — Ce rapport fort intéressant occupe huit pages du *Compte-rendu*. On pourra le lire en entier dans le *Journal officiel* du 13 mai dernier. — Nous en détacherons seulement la fin, où se trouvent des détails sur la réception faite aux savants de la Commission et sur le plan de la ville de Pékin dressé par eux.

« Avant le départ de l'expédition, dit M. Fleuriais, on avait émis quelques doutes sur la nature de l'accueil que la mission recevrait du gouvernement chinois.

Sous ce rapport, les renseignements que j'ai à donner sont bien contraires aux craintes que l'on était peut-être en droit de concevoir.

Dans le courant de novembre, chose curieuse pour ceux qui connaissent le caractère réservé des grands dignitaires chinois, S. A. le prince Kong n'avait pas dédaigné de venir à l'observatoire, accompagné des membres du Tsang-li-Yamen, pour constater, par ses propres yeux, que les instruments européens permettent de voir les étoiles et les planètes en plein jour.

Pendant toute la durée du passage, le grand mandarin Chung-ho, le même qui fut envoyé en France à l'occasion des massacres de Tien-tsin, ne quitta pas de vue les instruments et dressa procès-verbal, par ordre de l'empereur, de toutes les phases du phénomène.

Enfin, quelques jours après le 9 décembre, les impératrices douairières me firent demander, par l'intermédiaire du prince Kong et de M. le comte de Rochechouart, une photographie du passage. Je dois vous avouer, Messieurs, que, sur le conseil du ministre, je n'ai pas cru devoir refuser.

Une visite en grande pompe à l'observatoire chinois, où se trouvent encore en parfait état les magnifiques instruments établis par les anciens jésuites, une lettre de remercîments et un souvenir dont la valeur ne réside que dans la présence du chiffre impérial, ont constitué la réponse à notre envoi.

Il ne me reste plus, Messieurs, que quelques mots à dire.

La maladie, puis la mort de l'empereur, en rendant imprudent l'éloignement des Européens de la capitale, réduisirent les excursions projetées au seul voyage de la Grande-Muraille. Comme positions géographiques extérieures à la ville, nous ne rapportons donc que celles de Nankao, de Yang-fan et de Tien-tsin.

Mais, en revanche, pendant les deux mois de loisir forcé que nous donnait la fermeture de la rivière, M. Lapied put se livrer complétement au lever du plan de la ville.

Ce travail, facile en Europe, a demandé à Pékin beaucoup d'adresse et de prudence. Ce n'est qu'en payant les gardiens des Murailles, et en tenant souvent ses instruments cachés, que M. Lapied a pu mener à bonne fin son travail.

Quelques azimuts astronomiques, quelques pointés observés séparément par lui et par moi, permettent d'en affirmer l'exactitude.

Il résulte de ce plan que la ville de Pékin (villes tartare et chinoise réunies), a 8,473 mètres de longueur dans le sens nord-sud sur une largeur moyenne de 7,000 mètres.

La muraille, formant enceinte continue, a 33 kilomètres de tour. Sa section est de 13 mètres

de hauteur sur 15 de largeur; des bastions de 12 mètres sur 12 mètres les uns, de 25 mètres sur 25 mètres les autres, sont échelonnés de 100 en 100 mètres.

Neuf doubles portes monumentales donnent accès dans la ville tartare.

Les coordonnées géodésiques de toutes les portes et de tous les monuments sont conservées dans le registre d'observation.

Prévenu le 26 février qu'enfin l'embouchure du Peï-ho se débarrassait des glaces qui en fermaient l'acès depuis le 20 décembre, nous nous déterminâmes, M. Lapied et moi, à nous rendre à Tien-tsin par la route de terre, en accompagnant nos instruments qui furent, ainsi que nous-mêmes, embarqués sur le navire américain *Chanse*.

Arrivés à. Shanghaï le 9 mars, nous prîmes passage, le 19, à bord du paquebot français l'*Hoogly*. Ce navire nous a débarqués à Marseille le 1er mai. »

— Observations sur l'époque de la disparition de la faune ancienne de l'île Rodrigues; par M. Alph. Milne-Edwards.

— Mémoire sur des formules de perturbation; par M. E. Mathieu.

— Sur quelques propriétés des courbes algébriques; par M. Laguerre.

— Sur les effets toxiques de l'écorce de mancône; par MM. Gallois et Hardy. — Cette écorce est employée par diverses peuplades de l'Afrique tropicale à empoisonner les flèches et à préparer des liqueurs d'épreuve qui sont administrées aux criminels. Elle se présente sous forme de morceaux aplatis, irréguliers, d'un brun rougeâtre, à surface inégale. Elle est dure, fibreuse, inodore et détermine de violents éternuements quand on la pulvérise. Cette écorce est fournie par un arbre, l'*erytrophlœum guineense*, qui appartient à la grande famille des légumineuses, à la sous-famille des césalpinices, et à la série des dimorphandrées. Cet arbre, à tronc cylindrique rectiligne, peut atteindre 30 mètres et plus de hauteur, 2 mètres de diamètre, et les habitants du pays le désignent sous le nom de *Tali*. — La partie active de cette écorce injectée sous la peau de grenouilles, de cobayes, de jeunes chats et d'autres animaux produit un effet constant : c'est le ralentissement, puis la cessation des battements du cœur qui s'arrête en systole. Quand le cœur a cessé de battre, on observe encore, sur le cobaye, quelques mouvements respiratoires, qui se produisent à des intervalles de plus en plus éloignés, puis la mort a lieu.

— Observations faites sur les divers Phylloxeras; par M. Lichtenstein.

— M. Garnier adresse une note sur l'emploi de la glycérine dans le traitement de la glycosurie. — M. Schultzen, de Dorpat, avait établi, par ses recherches, que la glycérine, associée ou non à l'acide tartrique et prise à la dose de 20 à 50 grammes par jour, constitue un puissant adjuvant au régime alimentaire spécial adopté dans la glycosurie. L'auteur de la note a fait usage personnellement de la glycérine pure et l'a rendue supportable en la mêlant à une certaine quantité d'alcool et de substances aromatiques (menthe, oranges amères, anis). L'emploi de la glycérine lui a réussi, ainsi qu'à plusieurs autres malades.

— Un grand nombre de mémoires sont adressés en vue des prix de l'Académie.

— Théorie des tempêtes. Réponse à M. Faye; par M. Peslin.

— Sur la présence de l'acide sulfurique anhydre dans les produits gazeux de la pyrite de fer; par M. Scheurer-Kestner.

— Sur les lignites quaternaires de Jarville, près de Nancy; par M. P. Fliche.

— M. d'Abbadie présente, de la part de M. de Rossi, les *premiers résultats* des observations sur les mouvements microscopiques des pendules librement suspendus. — Cette communication paraît intéresser beaucoup l'Académie.

L'ATTRACTION ET LA RÉPULSION PRODUITES PAR LE RAYONNEMENT.

Par M. Williams Crookes.

Dans la dernière réunion de la Société royale de Londres, l'événement capital de la séance a été, sans contredit, l'exhibition du *radiomètre* de M. Crookes. La découverte de M. Crookes est d'une si haute importance, que nos lecteurs ne pourront manquer de nous savoir gré de

leur offrir un résumé du mémoire qu'il a lu à cette occasion. Ce mémoire n'est d'ailleurs que la seconde partie de celui que l'auteur avait adressé à la Société, dans le mois d'août 1873.

M. Crookes commence par décrire les perfectionnements qui ont été dernièrement réalisés dans la pompe de Sprengel, ainsi que dans les divers accessoires de cet instrument, employé pour obtenir les raréfactions extrêmes. Il décrit plusieurs formes de son appareil spécial, qui ont pour objet de démontrer et de mettre dans tout leur jour les phénomènes d'attraction et de répulsion par rayonnement. Un globe de 3 pouces a été soufflé à l'extrémité d'un tube de verre long de 18 pouces. Dans ce globe est suspendue horizontalement, par une simple fibre de cocon, une mince tige de verre dont les extrémités portent deux petites boules de moelle de sureau. Des dispositions faciles à concevoir permettent d'établir une communication entre ce globe et une pompe Sprengel pour y faire le vide, de fermer ensuite cette communication et de rendre le globe indépendant de la pompe. La moelle de sureau dont sont formées les petites boules terminales pourrait très-bien être remplacée par du liége, de l'ivoire, un métal quelconque ou toute autre substance. L'opération de la pompe exige des soins minutieux, et les expériences ont d'autant plus de délicatesse que l'appareil a une plus grande surface et un plus petit poids. Un appareil construit dans de bonnes conditions est tellement sensible à la chaleur qu'il suffit de poser un doigt sur le globe, dans la partie voisine de l'une des boules, pour que cette boule soit repoussée immédiatement au-delà d'un arc de 90 degrés; tandis qu'au contraire, sous l'influence du froid, on voit la boule suivre un morceau de glace comme une aiguille suit un aimant. Avec un globe de grandes dimensions bien épuisé d'air, et contenant suspendu un barreau de moelle de sureau, on obtient des effets surprenants en plaçant une bougie allumée à une distance d'environ deux pouces du globe. Le barreau s'agite et se met à osciller, l'amplitude des oscillations croissant graduellement jusqu'à ce qu'il ait dépassé le *point mort*, et quand il a dépassé ce point, il continue sa course en décrivant des révolutions complètes. Cependant, la torsion de la fibre de cocon opposant une résistance croissante, le mouvement se ralentit, il cesse un instant et reprend ensuite dans le sens contraire. Aussi longtemps que la bougie brûle, ces effets se continuent avec une grande énergie et une parfaite régularité.

M. Crookes discute l'action de la glace ou autre substance froide sur le corps suspendu. Le froid n'étant que la négation de la chaleur, on n'aperçoit pas, à première vue, comment il peut produire les effets inverses de ceux que produit la chaleur. L'auteur en trouve une explication dans la loi des échanges, il fait voir que l'attraction n'est réellement qu'une répulsion exercée sur les côtés opposés. D'après la même loi, il n'est pas difficile de prévoir ce que produira l'action de deux corps, libres dans l'espace, ayant des températures différentes, et qu'on place près l'un de l'autre. L'auteur considère quatre cas principaux, pour lesquels ses raisonnements sont confirmés par des expériences.

Si le globe est laissé rempli d'air, l'effet produit par la chaleur, au lieu d'être une répulsion, est une attraction, qui augmente avec la densité de l'air. Des expériences ont eu pour but de reconnaître si cette augmentation se continue dans le même rapport, quand la pression de l'air intérieur surpasse celle de l'atmosphère, ainsi que M. Crookes le présumait : le résultat a vérifié cette conjecture. D'autres expériences ont été faites sur l'appareil modifié dans sa construction : le globe était enveloppé par un autre globe plus grand, et l'intervalle était rempli de liquides adiathermanes, ou bien le vide y avait été fait avec la pompe. Dans tous les cas, le rayonnement passait, en traversant l'enveloppe, dans le globe intérieur, où il exerçait son action normale, produisant l'attraction dans l'air, et la répulsion dans le vide.

M. Crookes décrit ensuite une forme d'appareil qui donne des résultats mesurables. Elle consiste dans un long tube de verre, dont le diamètre s'agrandit vers l'extrémité inférieure. Un morceau de magnésium, introduit dans la partie la plus large, y est tenu suspendu par un fil très-fin de platine, la distance du point de suspension au centre de gravité du magnésium étant de 39 pouces. Auprès du magnésium est une spirale de platine qui peut être rendue incandescente par une pile voltaïque. Le magnésium et le fil constituaient ainsi un pendule dont les oscillations pouvaient être observées exactement avec une lunette d'approche munie d'un micromètre. Cet appareil fut employé dans une série d'expériences où l'air

renfermé dans le globe avait des densités décroissantes, depuis la densité normale jusqu'au vide le plus parfait qu'il fût possible d'obtenir.

On trouva ainsi, entre autres résultats, que dans le cas du vide, la flamme d'une bougie placée à la distance de quelques pouces du magnésium, ou son image concentrée par une lentille sur le magnésium, rendue successivement lumineuse et obscure, au moyen d'une carte, à des intervalles d'une seconde, avaient le pouvoir de déterminer le pendule à se mettre en mouvement. Un rayon de soleil tombant sur le magnésium produisait immédiatement le même effet.

L'auteur décrit en outre la forme d'appareil qu'il a définitivement adoptée, comme celle qui concilie le mieux la délicatesse des phénomènes avec la facilité de les observer. Elle comprend d'abord une tige de verre horizontale dont la destination est la même que précédemment; mais cette tige est tenue suspendue par un fil de verre très-fin, dans le globe de verre fondamental. Au centre de la même tige est placé un petit miroir qui aura pour fonction de réfléchir un rayon de lumière vers une échelle graduée. Le fil de verre est préférable à la fibre de coton en ce que, par son emploi, l'index revient toujours exactement à zéro. De grandes précautions sont prises pour préserver la balance de torsion de tout rayonnement étranger aux expériences. Dans ce but, l'appareil est enveloppé par une couche de coton d'une épaisseur de six pouces, entourée elle-même d'une double rangée de bouteilles de Winchester remplies d'eau, ces enveloppes laissant seulement à découvert l'espace qui doit livrer passage au rayonnement à expérimenter, et permettre au rayon lumineux servant d'index d'atteindre le miroir.

En opérant avec cet appareil sur des gaz de nature diverse, dont on fait varier graduellement la densité, on obtient généralement des effets variés; mais, quelle que soit leur diversité dans les cas de vides plus ou moins imparfaits, on ne trouve qu'un seul et même résultat pour tous les cas de raréfaction extrême des divers gaz. Ainsi, que le globe ait été rempli d'abord de gaz ou de vapeurs quelconques, tels que l'air, l'acide carbonique, l'hydrogène, le gaz ammoniac, ou les vapeurs d'eau, d'iode, etc., à la limite de leur raréfaction, on ne découvre dans les résultats aucune différence qui puisse être attribuée au gaz résiduel. Un vide d'hydrogène ressemble parfaitement à un vide d'azote, ou de vapeur d'eau, ou de vapeur d'iode.

Avec le même appareil, l'auteur a observé, d'une part les effets d'une exposition permanente au rayonnement, et il en montre les résultats sous une forme graphique; d'une autre part, les effets d'une courte exposition (11″.3,) et il a consigné les résultats dans une table.

Une autre table donne les résultats d'expériences dans lesquelles la source rayonnante agissait sur la balance de torsion avec une intensité constante, aux distances successives de 140 et 280 millimètres, et avec cette particularité que certaines substances se trouvaient interposées sur la marche des rayons. La sensibilité de l'appareil à la chaleur se montre ici supérieure à celle du thermo-multiplicateur ordinaire. Les rayons de chaleur obscure du cuivre à 100 degrés, traversant une plaque de verre, produisirent sur l'échelle une déviation de 3.25, lorsque dans les mêmes circonstances aucun courant n'était accusé par la pile électrique. Les substances suivantes furent ainsi employées comme écrans, la source de chaleur étant successivement un fil de magnésium, une bougie, du cuivre à 400 degrés et du cuivre à 100 degrés :

Le sel gemme, épais de 20 millimètres; le cristal de roche, épais de 42 millimètres; des plaques de verre de diverses épaisseurs; un petit bocal de verre contenant une épaisseur d'eau de 8 millimètres; de l'ammonio-sulfate de cuivre opaque aux rayons au-dessous de E; du même sel opaque au-dessous de G.

M. Crookes remarque que, d'après ces expériences, dont nous ne donnons pas les résultats numériques, la répulsion ne serait pas entièrement due aux rayons extrêmes-rouges et ultra-rouges du spectre, qu'on nomme habituellement les rayons de chaleur. D'autres expériences qu'il a essayées avec le spectre électrique et le spectre solaire, donnés par des prismes de quartz, lui ont révélé une action exercée par les rayons lumineux et ultra-violets; mais il

n'a obtenu qu'un petit nombre de résultats numériques, l'état brumeux de l'atmosphère ayant constamment contrarié les opérations qui dépendaient du soleil.

Il discute ensuite la position barométrique du point neutre, qui sépare les attractions des répulsions. La position de ce point varie suivant la densité de la substance, le rapport de sa masse à l'étendue de sa surface, ses pouvoirs de rayonnement et de conduction de la chaleur, la condition physique de sa surface, la nature du gaz qui remplit le globe de l'appareil, l'intensité du rayonnement et la température de l'air ambiant. M. Crookes est porté à croire que sous toutes les pressions le rayonnement n'a véritablement qu'une seule action, qui est la répulsion; suivant lui, l'attraction qu'on observe quand la pression surpasse le point neutre serait due à quelques circonstances en rapport avec le gaz du globe, mais qui ne seraient pas des courants d'air. Le point neutre est bas pour une petite surface de moelle de sureau, et il est haut si ce corps léger est remplacé par un disque de platine relativement épais; par conséquent, dans un cas intermédiaire, le même rayonnement pourra repousser la moelle et attirer le platine.

M. Crookes termine sa très-remarquable exposition par un examen des théories qui se sont produites pour expliquer les phénomènes. Il considère comme insoutenables celles des courants d'air et de l'action électrique. Il oppose notamment à l'hypothèse du professeur Osborne Reynolds l'expérience suivante, qui prouve que des évaporations et condensations de gaz au contact de l'index mobile ne peuvent expliquer tous les faits. Un globe à parois épaisses fut soufflé à l'extrémité d'un tube formé de ce verre presque infusible, aux nuances verdâtres, qu'on emploie pour la fabrication des manomètres de chaudières à vapeur. Dans ce globe était suspendu, par un fil de platine, un mince barreau d'aluminium. L'extrémité supérieure du fil de platine traversait le verre pour servir à une conduction électrique, elle y était d'ailleurs scellée hermétiquement, l'appareil était lui-même scellé par fusion à une pompe Sprengel. Cette pompe fut mise en action continue pendant deux jours pour l'épuisement des gaz intérieurs, et le vide atteignit un tel degré que l'étincelle d'induction refusait de le traverser. Pendant ces deux jours, le globe et tout ce qu'il contenait furent portés plusieurs fois à la température rouge sombre. Au bout de ce temps, l'appareil fut soumis à l'épreuve des expériences ordinaires, et il se comporta exactement comme de coutume, le barreau étant repoussé par la chaleur et attiré par le froid. L'expérience fut répétée, après l'introduction d'une certaine quantité d'eau dans le globe. Cette eau disparut promptement par ébullition dans le vide, après quoi l'appareil fut chauffé fréquemment jusqu'au rouge obscur pendant l'action continue de la pompe. Au bout de quarante-huit heures, on procéda à l'épreuve, qui conduisit à la même conclusion que la précédente, le barreau fuyant toujours devant la chaleur et accourant vers le froid.

Voilà certainement des faits avec lesquels il est difficile de concilier l'hypothèse du professeur Osborne Reynolds. Il nous semble même absolument impossible d'admettre que des actions aussi puissantes et aussi prolongées pour l'expulsion des gaz et des vapeurs, puissent en laisser subsister dans l'appareil d'assez grandes quantités pour déterminer, par leur expansion ou leur condensation, les mouvements qu'on voit se produire sous l'influence de l'approche d'un doigt ou d'un morceau de glace.

Tout en combattant victorieusement les explications proposées jusqu'à ce jour, M. Crookes confesse très-humblement qu'il ne peut en offrir aucune pour les remplacer. Il est d'avis qu'il faut encore accumuler des faits, ceux qu'on a trouvés étant insuffisants. Les faits suffisamment multipliés amèneront avec eux leur application, et la vraie théorie se fondera ainsi d'elle-même. (*Nature*, journal anglais, du 22 avril 1875).

L'ATTRACTION ET LA RÉPULSION PRODUITES PAR LE RAYONNEMENT.

Me permettrez-vous deux mots de réponse à un passage du mémoire récemment publié par M. Crookes? Il faut croire que M. Crookes ne comprend rien à la nature des forces qui résultent, comme je l'ai démontré, de la communication de la chaleur entre un gaz et une surface; autrement, il ne présenterait pas, contre mon explication des phénomènes qu'il a

découverts, des expériences qui précisément la confirment. Il résulte directement de la théorie kinétique des gaz que, si de telles forces existent pour une certaine pression du gaz qui entoure une surface, ces forces ne seront pas diminuées par une diminution de la tension de ce gaz ; et que, par conséquent, aucune action de la pompe d'épuisement ne peut détruire ces forces, une fois qu'elles existent. Plus est petite la tension du gaz, plus la surface est libre de se mouvoir, et moins il y a de résistance aux mouvements de convection ; par suite, dans la même hypothèse de l'existence de ces forces, le seul effet du vide doit être d'en rendre l'action plus intense. Cette conséquence étant admise, il est clair que les expériences de M. Crookes, dans lesquelles les phénomènes observés subsistent dans le vide aussi parfait qu'il est possible de l'obtenir, tendent à confirmer et non à détruire mes conclusions. Par cela seul que M. Crookes trouve ces conclusions insoutenables, il prouve qu'il ne comprend pas la nature des forces ; car cela n'est certainement pas plus difficile à comprendre que ce fait, que la vitesse du son est indépendante de la pression du gaz dans lequel il est transmis.

M. Crookes paraît encore penser que j'attribue ces forces uniquement à la vapeur condensable. Il est vrai que le titre de mon premier mémoire, s'il n'en a lu que le titre, a pu le conduire à cette erreur; mais ce mémoire lui-même, ainsi qu'une lettre publiée dans le *Philosophical Magazine* de novembre 1874, prouve que telle n'était pas ma pensée.

J'ai l'espoir qu'avant longtemps nous apprendrons, sur ce sujet, quelque chose du professeur Maxwell, qui probablement connaît mieux qu'aucun autre tout ce qui concerne la théorie kinétique des gaz. Si je ne me trompe, ces expériences fournissent une preuve directe de la vérité de cette théorie; et ce serait, à ma connaissance, la seule preuve directe qu'on en eût encore obtenue. Je ne veux pas dire la preuve la plus concluante, mais la plus directe; on pourrait dire, suivant une remarque du docteur Balfour, que « ces expériences ont avec la théorie kinétique des gaz la même relation que le pendule de Foucault avec la rotation de la terre. » Personne, plus que moi, n'admire l'habileté expérimentale dont M. Crookes a fait preuve dans la découverte des phénomènes ; et s'il se trouve, comme je le prétends, que ces phénomènes conduisent à la confirmation d'une loi de la nature, je ne vois pas que cela puisse rien enlever de leur importance. OSBORNE REYNOLDS.

Owens Collége, Manchester.

SUR L'ACIDE VANILLIQUE (1).

Par M. FERD. TIEMANN.

Il y a quelque temps (2), dans un travail publié en commun avec M. W. Haarmann, nous avons démontré que la coniférine $C^{16}H^{22}O^{8}$, glucoside extrait du suc du cambium des conifères, se dédouble sous l'action de l'émulsine en glucose $C^{6}H^{12}O^{6}$ et en un produit cristallisé $C^{10}H^{12}O^{3}$; nous avons montré, en outre, que, par des décompositions progressives de la molécule de la coniférine, on obtient successivement de la vanilline $C^{8}H^{8}O^{3}$ et de l'aldéhyde protocatéchique.

Lorsque l'on fait réagir pendant quelques heures dans un tube fermé à la lampe, à une température de 160 à 170° centigrades, l'acide chlorhydrique étendu sur la vanilline, ce corps se dédouble en chlorure de méthyle et en aldéhyde protocatéchique pure fondant à 150° centigrades ; cette réaction nous a conduit à envisager la vanilline comme l'éther monométhylique de l'aldéhyde protocatéchique.

Le produit de dédoublement $C^{10}H^{12}O^{3}$ donne, lorsqu'on le fait digérer vers 140 à 160 degrés avec de l'acide iodhydrique dans un tube fermé à la lampe, un mélange d'iodures d'éthyle et de méthyle. Fondu avec de l'hydrate de potasse, il se convertit en acide protocatéchique; on devrait, par suite, le considérer comme l'éther éthylméthylique de l'aldéhyde protocatéchique.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.*
(2) *Moniteur scientifique*, juin 1874, p. 562 et 577.

L'acide protocatéchique put être obtenu non-seulement au moyen du produit du dédoublement, mais encore avec la vanilline, l'aldéhyde protocatéchique et même la coniférine, et on s'assura de son identité en le transformant en pyrocatéchine. En soumettant à la distillation sèche, dans un courant d'hydrogène, l'acide protocatéchique obtenu par l'une ou l'autre de ces réactions et desséché ensuite à 100 degrés, nous avons obtenu de la pyrocatéchine sublimée, fondant à 112° centigrades. Ce point de fusion s'accordait avec celui qu'indiquent la plupart des ouvrages de chimie ; mais, à notre grande surprise, en purifiant cette pyrocatéchine par de nouvelles sublimations, nous avons vu le point de fusion s'abaisser de plus en plus et devenir enfin constant à 102 degrés. Fittig et Remsen (1) affirment que la pyrocatéchine parfaitement purifiée, en la faisant cristalliser dans le toluène, fond à 102 degrés. Le point de fusion observé tout d'abord par nous ne peut donc provenir de ce que la pyrocatéchine contenait encore de l'acide protocatéchique non décomposé, et le nombre indiqué tout d'abord par nous doit être rectifié ainsi que celui généralement adopté.

En terminant notre dernière communication, nous faisions remarquer l'étroite relation qui existe entre la vanilline et le produit de dédoublement de la coniférine et le guayacol, l'acide anisique et l'aldéhyde anisique, et nous exprimions l'espoir que l'on pourrait arriver à préparer synthétiquement ces corps dérivés de la coniférine. M. W. Haarmann, qui s'occupe actuellement d'appliquer à l'industrie les résultats obtenus depuis longtemps, a été par suite dans l'impossibilité de continuer avec nous le travail que nous avions commencé ensemble, mais il a obligeamment mis à notre disposition la coniférine nécessaire à nos recherches.

En sa qualité d'aldéhyde, la vanilline est un corps peu stable et assez difficile à manier. Avant donc de chercher à la reconstituer à l'aide de composés plus simples obtenus synthétiquement, nous avons cru devoir chercher à produire l'acide vanillique correspondant à l'aldéhyde vanillique. Tous les essais tentés dans le but de produire cet acide par l'oxydation directe sont demeurés sans résultat. Nous avions employé le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, l'acide chromique et l'acide acétique, le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, l'acide azotique et le permanganate de potasse ; mais, ou bien la vanilline n'était pas altérée, ou bien elle était convertie en produits amorphes dus à une oxydation trop vive.

Cette manière d'être de la vanilline n'est d'ailleurs pas des plus surprenantes, car dans les dérivés de la benzine, qui, outre les chaînes latérales, contiennent un groupe oxhydrile, les chaînes latérales même transformées en partie, telles que les restes d'alcool ou d'aldéhyde, sont en général très-difficiles à oxyder. Le groupe oxhydrile libre semble empêcher les autres groupes d'être attaqués ou de l'être plus qu'ils ne le sont déjà.

Les différents crésols, par exemple, ne sont convertis en les acides oxybenzoïques correspondants par aucun des agents d'oxydation connus, lorsqu'ils sont en solution aqueuse soit neutre, soit acide, soit alcaline ; la conversion n'a lieu que sous l'influence de la potasse en fusion. Il en est de même d'après les observations de Fittig et Remsen (2), que nos recherches ont confirmées en tous points, de l'aldéhyde protocatéchique et de l'eugénol, la partie principale de l'essence d'œillet, et dont la composition, d'après les recherches qui ont été faites sur ce sujet, est exprimée par la formule :

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OCH^3. \\ C^3H^5 \end{array} \right.$$

Bien que la fusion avec l'hydrate de potasse convertisse ce corps en acide protocatéchique, il résulte des recherches de Græbe et Borgmann (3) que les agents d'oxydation moins énergiques, qui n'attaquent pas le groupe méthoxyle, ne convertissent pas l'eugénol en acide monométhylprotocatéchique.

Forcé de renoncer à l'espoir de transformer l'aldéhyde vanillique en l'acide correspondant, nous essayâmes de préparer ce corps au moyen de la coniférine. Nous avons d'abord exclu les agents oxydants qui n'agissent qu'en solution acide, parce que la coniférine, comme nous

(1) Fittig et Remsen, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 143.

(2) Fittig et Remsen, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 129.

(3) Græbe et Borgmann, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 282.

l'avions observé précédemment, n'est dans ces conditions transformée qu'en aldéhyde vanillique, et que l'acide libre présent convertit déjà en partie la coniférine en glucose et en une résine déjà décrite dans notre première communication (1) (produit polymère de dédoublement) et qui résiste aux agents d'oxydation même énergiques. C'est pourquoi nous avons eu recours à l'emploi du permanganate de potasse qui, en solution alcaline ou neutre, cède facilement une partie de son oxygène aux matières organiques en présence. Cette fois l'expérience a complétement réussi.

Si on ajoute à une solution un peu chaude d'une partie de coniférine, dans 30 à 40 parties d'eau, une solution composée de 2 à 3 parties de permanganate de potasse et de 60 à 90 parties d'eau, il se forme de suite un précipité trés-volumineux de peroxyde de manganèse hydraté. Ce précipité peut être séparé du liquide dans lequel il se trouve, soit par filtration et lavage, soit par décantation et expression.

On évapore le liquide jusqu'à $^1/_5$ de son volume primitif et on y verse de l'acide sulfurique jusqu'à réaction nettement acide. Pendant l'évaporation, la liqueur se colore d'abord en jaune, puis en jaune rougeâtre ; mais la coloration disparaît presque complétement après l'addition d'acide. Le liquide une fois acidifié, on le maintient pendant vingt à trente minutes à une température de 60 à 70° centigrades, on le laisse refroidir et on l'agite avec de l'éther. Ce dissolvant enlève un acide qui, par l'évaporation, se dépose sous forme d'une masse cristalline lamellaire, d'ordinaire d'un blanc pur, rarement jaunâtre ou rougeâtre.

Ce corps est très-soluble dans l'alcool, un peu moins soluble dans l'éther et très-peu soluble dans l'eau froide. Il se dissout un peu plus facilement dans l'eau chaude et cristallise par refroidissement en aiguilles incolores, brillantes et transparentes.

Ces cristaux ont une faible odeur de vanille ; ils fondent vers 211 à 212° centigrades (non corrigé) et se subliment sans décomposition. L'odeur de vanille s'accentue lorsqu'on les chauffe.

L'analyse élémentaire de cet acide démontre qu'il a pour formule $C^8H^8O^4$. D'après cette formule, ainsi que d'après son mode de préparation et son odeur caractéristique, il est évident que c'est bien l'acide correspondant à l'aldéhyde vanillique.

L'acide vanillique ne présente aucune réaction avec le perchlorure de fer. Si on le soumet pendant quelques heures dans un tube bouché et à une température de 150 à 160° centigrades à l'action d'un mélange à parties égales d'eau et d'acide chlorhydrique (densité : 1.10), cet acide se décompose en chlorure de méthyle et en acide protocatéchique.

L'hydrate de potasse en fusion le convertit également en acide protocatéchique. Nous nous sommes assuré de l'identité de ce dernier par la détermination du point de fusion et par la réaction très-sensible du perchlorure de fer et du carbonate de soude.

L'acide vanillique est donc, comme on devait s'y attendre, de l'acide monométhylprotocatéchique :

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OCH^3 \\ COOH \end{array} \right. .$$

Les vanillates de potasse, de soude et d'ammoniaque s'obtiennent en versant des solutions de ces bases jusqu'à neutralisation dans une solution aqueuse de l'acide et évaporant avec précaution. Les sels obtenus sont bien cristallisés et très-solubles.

Les autres sels sont aussi très-solubles et le sel de plomb seul se distingue par son peu de solubilité. Ce sel se dépose sous forme de précipité volumineux, lorsqu'on verse l'acétate de plomb dans une solution aqueuse de vanillate d'ammoniaque.

Dans une solution très-concentrée de vanillate d'ammoniaque, le nitrate d'argent précipite des flocons blancs, cristallins, de vanillate d'argent. Ce sel ne peut être purifié par cristallisation, attendu que, lorsqu'on chauffe sa solution neutre ou très-légèrement ammoniacale, elle noircit et se décompose complétement. L'acide vanillique en solution aqueuse peut, au contraire, être évaporé à siccité avec un excès de nitrate d'argent, sans qu'il se produise aucune décomposition.

(1) *Moniteur scientifique*, juin 1874, p. 562 et 577.

Après avoir réussi à préparer l'acide de l'aldéhyde vanillique, nous avons cherché à produire également l'alcool correspondant et nous espérons bientôt pouvoir faire une communication à ce sujet.

Avec la collaboration de M. C. Reimer, nous avons, en outre, entrepris de faire la synthèse de l'acide vanillique; nous avons pris tout d'abord comme point de départ l'acide protocatéchique.

Voici les résultats auxquels nous sommes arrivés jusqu'à présent :

Nous avons d'abord cherché à méthyliser partiellement l'acide protocatéchique en faisant digérer 1 molécule de cet acide avec 2 molécules d'hydrate de potasse et 2 molécules d'iodure de méthyle à 140-150° centigrades dans un tube fermé, et saponifiant ensuite l'éther méthylique d'acide monométhylprotocatéchique ainsi obtenu. Nous n'avons pu ainsi obtenir d'acide vanillique. Lorsqu'on ouvrit le tube, le produit répandait bien une légère odeur de vanille; mais l'acide qu'il contenait, bien que présentant la composition de l'acide monométhylprotocatéchique, avait des propriétés différentes de celles de l'acide vanillique.

En partant, au contraire, de l'acide diméthylprotocatéchique, nous avons préparé un corps parfaitement identique avec l'acide vanillique. L'acide diméthylprotocatéchique a déjà été obtenu, il y a quelques années, par Kœlle (1), en méthylisant complétement l'acide protocatéchique, et, par Græbe et Borgmann (2), en oxydant l'éther méthylique d'eugénol. En faisant digérer cet acide pendant plusieurs heures vers 140 à 150° centigrades, dans un tube bouché, avec de l'acide chlorhydrique très-étendu, une partie du méthyle passe à l'état de chlorure de méthyle, et, en même temps que des traces d'acide protocatéchique et d'acide diméthylprotocatéchique non décomposé, on obtient comme produit principal un mélange de deux acides. De ces deux corps, l'un est très-peu soluble, l'autre facilement soluble dans l'eau chaude. Ils peuvent être aisément séparés et purifiés par des cristallisations successives. Le premier est identique avec l'acide monométhylprotocatéchique obtenu par la méthylisation directe de l'acide protocatéchique, le second est de l'acide vanillique.

Kœlle indique l'odeur de vanille comme une des propriétés de l'acide diméthylprotocatéchique. L'acide préparé d'après les indications de Græbe et Borgmann ne présente pas cette odeur, et il n'y a pas de doute que l'odeur de l'acide de Kœlle provient d'un peu d'acide vanillique formé pendant la préparation de l'acide diméthylprotocatéchique au moyen de l'acide protocatéchique. L'odeur de vanille observée par nous dans la méthylisation partielle de l'acide protocatéchique a évidemment aussi la même origine.

Bien qu'elle soit un contrôle de la constitution de l'acide vanillique, sa production au moyen de l'acide protocatéchique n'a qu'un intérêt secondaire, parce qu'elle n'apprendra rien de plus sur la nature chimique de cet acide.

Suivant la manière dont on l'obtient synthétiquement, l'acide protocatéchique peut être considéré comme de l'acide métoxybenzoïque oxhydrilé ou comme de l'acide paroxybenzoïque oxhydrilé. Appliquant cette manière de voir à l'acide monométhylprotocatéchique, on trouve que, selon que le méthyle se substitue à l'hydrogène dans l'un ou dans l'autre des groupes oxhydriles du phénol, il doit en résulter deux acides monométhylprotocatéchiques différents; l'un doit être considéré comme de l'acide métaméthoxybenzoïque oxhydrilé, l'autre comme de l'acide paraméthoxybenzoïque oxhydrilé, c'est-à-dire comme de l'acide anisique oxhydrilé. Ces vues théoriques sont confirmées complétement par nos recherches, qui démontrent l'existence de deux acides monométhylprotocatéchiques.

Lequel de ces deux acides est l'acide vanillique? Lequel est l'acide monométhylprotocatéchique peu soluble? C'est ce que nous espérons pouvoir conclure des expériences qui nous occupent actuellement.

---

(1) Rud. Kœlle, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 240.

(2) Græbe et Borgmann, *loc. cit.*

DE L'ACIDE SACCHARO-VANILLIQUE (1).

UN NOUVEAU GLUCOSIDE.

Par MM. F. Tiemann et Carl. Reimer.

Dans la préparation de l'acide vanillique que nous venons de décrire, nous avions remarqué que le rendement en acide était beaucoup plus considérable lorsque, au lieu d'agiter avec l'éther la solution oxydée de coniférine immédiatement après l'avoir additionnée d'acide sulfurique, on abandonnait préalablement cette solution acide pendant vingt à trente minutes à une température de 60 à 70° centigrades. Nous avons entrepris en commun des recherches ayant pour but de déterminer la cause de ce phénomène.

Nous remarquâmes tout d'abord que, lorsqu'on réduit la solution oxydée de coniférine à un très-petit volume ($^1/_{10}$ ou $^1/_{15}$ de son volume primitif) soit par évaporation, soit, pour éviter les altérations, par distillation dans une cornue, et qu'on laisse refroidir, elle se prend en masse cristalline peu de temps après l'addition de l'acide sulfurique. Les cristaux obtenus ne sont pas solubles dans l'éther, ils ne sont donc pas formés d'acide vanillique; on peut cependant, par l'agitation avec l'éther, leur enlever une petite quantité d'acide vanillique adhérant mécaniquement. Le mieux pour les isoler est d'aspirer le liquide au moyen de la pompe de Bunsen. Ils se dissolvent aisément dans l'eau chaude, mais moins facilement dans l'eau froide. Leur solution aqueuse est fortement acide, et, lorsqu'elle a été neutralisée par l'ammoniaque, elle donne, même très-étendue, un épais précipité blanc avec l'acétate de plomb. On peut se servir avec avantage de cette propriété pour préparer le nouvel acide à l'état pur. Après avoir bien lavé le sel de plomb, on le met en suspension dans l'eau et on le traite par l'hydrogène sulfuré, puis l'on chasse par la chaleur l'excès de gaz; on filtre pour séparer le sulfure de plomb, et, au bout de quelque temps, la liqueur filtrée se prend en une masse de petits cristaux blancs brillants et d'une grande finesse.

A l'état pur, ces cristaux sont complétement inodores; après avoir été desséchés, ils fondent comme l'acide vanillique vers 211 à 212° centigrades (non corrigé); mais ils ne peuvent être sublimés sans décomposition. Lorsqu'on chauffe l'acide desséché seul dans un petit tube, il fond d'abord, puis brunit fortement, et il se sublime de l'acide vanillique que l'on reconnaît aisément à sa solubilité dans l'éther, à son odeur caractéristique et à son point de fusion.

Ce corps produit encore de l'acide vanillique quand on chauffe pendant quelque temps sa solution aqueuse avec quelques gouttes d'acide sulfurique ou chlorhydrique. Si, alors, la liqueur est assez concentrée, elle laisse cristalliser par refroidissement de l'acide vanillique que l'on peut purifier en le faisant cristalliser dans l'éther.

La liqueur de Fehling est sans action sur la solution alcaline de ce nouvel acide; mais si on le fait bouillir un instant avec de l'acide sulfurique étendu et qu'on ajoute ensuite un excès d'alcali et de la liqueur de Fehling, on obtient aussitôt un abondant précipité d'oxyde rouge de cuivre, ce qui prouve que le sucre est un des produits de décomposition de l'acide.

L'émulsine agissant pendant plusieurs jours se comporte comme les acides et décompose le nouveau composé en sucre de raisin et en acide vanillique. Il ne se forme aucun produit secondaire. Dans ce dernier cas, on peut séparer l'acide vanillique au moyen de l'éther, coaguler l'émulsine par l'ébullition et faire cristalliser le sucre de raisin en évaporant avec précaution la liqueur filtrée.

Le nouveau produit d'oxydation de la coniférine est donc encore un glucoside et contient les éléments du glucose et de l'acide vanillique probablement moins une molécule d'eau. Cette hypothèse est pleinement confirmée par les analyses répétées que l'on a faites de la substance parfaitement sèche. Ces analyses démontrent que le nouveau glucoside a pour formule :

$$C^{14}H^{18}O^{9} \quad \Big(\underbrace{C^{8}H^{8}O^{4}}_{\text{Acide vanillique.}} + \underbrace{C^{6}H^{12}O^{6}}_{\text{Glucose.}} - H^{2}O\Big),$$

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.*

et doit par conséquent prendre le nom d'acide saccharo-vanillique.

Les cristaux blancs, transparents, d'acide saccharo-vanillique, lorsqu'on les chauffe à 60-100° centigrades, deviennent mats en perdant leur eau de cristallisation ; d'après des analyses répétées, ils en contiennent 1 molécule, de sorte que la composition du sel, desséché à la température ordinaire, est exprimée par la formule :

$$C^{14}H^{18}O^{9} \quad + \quad 1\,Aq.$$

L'eau de cristallisation est expulsée rapidement et complétement à 100 degrés ; cependant, l'acide peut être chauffé au bain-marie jusqu'à 180 à 200 degrés, sans éprouver de décomposition.

L'acide saccharo-vanillique est soluble dans l'alcool, mais complétement insoluble, comme nous l'avons déjà dit, dans l'éther. Il ne réagit pas sur le perchlorure de fer. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré se colore en jaune pâle sous l'influence de la chaleur ; ses sels, à l'exception de celui de plomb, sont solubles dans l'eau.

Les recherches que nous venons de décrire fournissent une réponse satisfaisante à la question posée en tête de ce mémoire. Si on n'obtient pas autant d'acide vanillique lorsqu'on épuise par l'éther avant d'avoir chauffé le liquide avec l'acide sulfurique, c'est que l'oxydation transforme d'abord la coniférine en acide saccharo-vanillique que l'acide sulfurique ne dédouble en glucose et acide vanillique qu'avec l'aide de la chaleur.

La production de l'acide saccharo-vanillique au moyen de la coniférine nous a poussé à chercher à produire par une oxydation modérée de la coniférine un corps analogue à l'hélicine (acide saccharo-salicyleux) ; nous n'avons pu jusqu'à présent obtenir ce corps, auquel on devrait donner le nom d'aldéhyde saccharo-vanillique.

L'action du permanganate de potasse sur la coniférine mérite d'être l'objet de quelques remarques. Il est évident que, dans ce cas, ce n'est pas le groupe glucosique, si altérable à l'état libre, mais l'atome complexe, beaucoup plus stable, qui est attaqué dès l'abord, et l'on peut se demander si cette réaction est particulière à la coniférine ou appartient à tous les glucosides.

Pour nous en rendre compte, nous avons opéré d'abord sur le mieux étudié des glucosides, la salicine.

Lorsqu'on traite par le permanganate de potasse une solution étendue de salicine, on obtient aussitôt, comme dans le cas de la coniférine, un dépôt de peroxyde de manganèse ; le liquide filtré, concentré, et présentant une faible réaction alcaline, n'agit pas le moins du monde, même à l'ébullition, sur la liqueur de Fehling ; lorsqu'on l'additionne à froid d'acides minéraux, il ne laisse pas déposer d'acide salicylique ; mais lorsqu'après l'avoir acidulé, on le chauffe seulement quelques minutes, on obtient par refroidissement des cristaux d'acide salicylique, et la liqueur filtrée, additionnée d'un excès d'alcali, précipite par le réactif de Fehling.

L'oxydation de la salicine se fait donc de la même façon que celle de la coniférine, c'est-à-dire que la salicine est d'abord convertie par le permanganate en un glucoside acide ; mais l'acide saccharo-salicylique est, d'après nos essais, tellement soluble dans l'eau et si facilement décomposable par les acides libres que nous n'avons pu encore l'obtenir à l'état pur.

Nous nous proposons de continuer cette étude de l'oxydation des glucosides, afin d'arriver à une complète solution de la question que nous nous sommes proposé de résoudre.

Dosage du tannin dans les vins.

M. le professeur A. Carpeni, des environs de Turin, propose une méthode nouvelle pour doser l'acide tannique contenu dans les vins et autres matières tannifères.

Le réactif proposé est l'acétate de zinc ammoniacal avec grand excès d'ammoniaque. Ce réactif a la propriété très-précieuse de former un tannate de zinc tout à fait insoluble dans l'eau, l'ammoniaque et un excès du réactif, et de ne donner aucun précipité avec l'alcool, l'acide malique, l'acide tartrique, le bitartrate de potasse, le tartrate de chaux, la glycérine,

la gélatine, l'albumine et les sels ferreux ou ferriques à acides organiques. Par contre, il produit un précipité soluble dans un excès de réactif et dans l'ammoniaque avec l'acide gallique, l'acide succinique, le glucose et les sels d'alumine. Enfin, il produit dans une solution d'œnocyanine, préparée d'après la méthode proposée par le docteur Macagno, un précipité de couleur violette, mais pas assez rapidement pour être une cause d'exactitude dans la méthode analytique proposée.

En traitant le vin par un excès de réactif, on obtient un précipité de tannate de zinc mêlé à une petite quantité de matière colorante. On chauffe presque à l'ébullition pour agglomérer le précipité floconneux, et, après refroidissement, on le recueille sur un filtre où on le lave peu à peu à l'eau bouillante. On enlève aussi le peu de matière colorante restée dans le tannate de zinc. On reprend par de l'acide sulfurique étendu et on obtient en solution tout l'acide tannique du vin, cette solution très-légèrement colorée en rose par de petites traces d'œnocyanine, compensatrices de la très-petite perte de tannin. On y détermine ce dernier par le permanganate de potasse, — 1 degré = 0gr.00760 acide, — nombre peu différent de la moyenne 0.00743, indiquée par les chimistes distingués E. Grassi et I. Macagno, dans leurs travaux récents.

L'auteur donne, comme preuve d'exactitude :

Vin artificiel à 1gr.37 d'acide tannique..................	1.3636
Vin rouge 1874, fermenté seulement quarante heures......	0.4863
— —	0.4752
— —	0.4837
— —	0.4803
Vin rouge, après addition de 1 gramme de tannin........	1.4798
— —	1.4781
Vin blanc 1873, fermenté, sans râfles..................	0.1521
— clarifié avec 16 grammes par hectolitre.	0.0032

Je ferai une seule observation. La plupart des auteurs me paraissent faire usage du tannin de noix de galle. Ce tannin n'est pas identique à celui du raisin. Il serait nécessaire de spécifier et surtout de constater l'identité ou la non-identité par des expériences qui manquent encore. — E. MAUMENÉ. (*Les Mondes.*)

COMPTES-RENDUS DES PROGRÈS CHIMIQUES.

Par ALFRED NAQUET.

Recherches sur les relations qui lient entre elles les différentes matières colorantes de la garance et sur le rôle qu'elles jouent dans la teinture.

Par M. A. ROSENSTIEHL.

Depuis le remarquable travail de MM. Schützenberger et Schiffert sur la garance d'Alsace, on admet, dans cette racine tinctoriale, quatre matières colorantes : l'alizarine, la pseudopurpurine, la purpurine et la purpurine hydratée ; mais le rôle de chacune de ces substances, dans la teinture, est mal déterminé, et l'on ne savait pas jusqu'à ce jour laquelle ou lesquelles constituaient le *rouge turc*, le rouge et le rose garancés que leur éclat et leur solidité font considérer comme des types de couleur bon teint. C'est cette lacune que M. Rosenstiehl vient de combler.

M. Schützenberger avait admis que ces nuances sont exclusivement dues à l'alizarine et que la purpurine est éliminée d'une manière complète pendant les opérations de l'avivage et du savonnage. M. Camille Kœchlin, en 1867, a combattu, sur ce point, les idées de M. Schützenberger. Il a démontré, en effet, que l'alizarine la plus pure qu'on eût alors, c'est-à-dire l'alizarine sublimée ou surchauffée avec l'eau alcoolisée — et l'on sait aujourd'hui qu'elle ren-

ferme encore de la purpurine —, donne avec les mordants de fer de plus beaux violets que la garance, mais est incapable de donner de beaux rouges avec les mordants d'alumine. Seulement, M. Kœchlin ajoutait à tort, comme vient de le constater M. Rosenstiehl, que la purpurine étant éliminée pendant l'avivage et le savonnage, ce ne pouvait point être cette matière qui s'associait à l'alizarine dans la production du rouge turc, du rose et du rouge garancés.

Les vues de M. Kœchlin sur l'impossibilité de produire de beaux rouges avec l'alizarine ont été bien mieux justifiées encore lorsque la remarquable découverte de MM. Græbe et Liebermann a permis d'obtenir artificiellement de l'alizarine entièrement exempte de purpurine. Ce produit, en effet, produisait de magnifiques violets, mais était parfaitement impropre à la fabrication du rouge.

L'alizarine ne produisait donc pas à elle seule les rouges. Mais quelle était la substance ou les substances avec lesquelles elle s'associait pour les produire, voilà ce que l'on ignorait encore et ce qui n'était pas facile à déterminer, car, une fois ces substances fixées sur les tissus, nous n'avons plus de méthodes qui nous permettent de les reconnaître, de les séparer et de les doser. C'est donc par la voie synthétique seule qu'il était possible d'aborder le problème, en préparant d'abord chacune des matieres colorantes à l'état de pureté et en déterminant par de nombreux essais de teinture quels sont les mélanges qui reproduisent les couleurs dont on recherche la composition. Pendant la préparation de ces diverses matières, M. Rosenstiehl a constaté que quelques-unes d'entre elles subissent des transformations intéressantes dont l'étude jette quelque jour sur les relations qui les lient.

Pour s'assurer de la pureté des principes immédiats employés par lui, M. Rosenstiehl s'est servi d'un moyen très-sensible qui, déjà en 1869, lui avait permis d'obtenir à l'état de pureté les rosanilines isomères et qui est applicable à toutes les substances colorantes. Cette méthode consiste à faire cristalliser un grand nombre de fois la substance et à faire chaque fois un essai de teinture avec les liquides mères, jusqu'au moment où deux essais, faits avec les liquides mères provenant de deux cristallisations consécutives, n'offrent plus de différences appréciables. Les plus légères impuretés se trahissent par des nuances différentes de même que les différences de solubilité se reconnaissent à l'intensité des couleurs obtenues, à la condition toutefois qu'on se place toujours dans les mêmes conditions pour rendre les résultats comparables.

Dans les expériences que nous analysons en ce moment, M. Rosenstiehl s'est servi d'étoffes imprimées en bandes de mordants de fer et d'alumine à divers degrés de concentration. Pour un morceau de tissu de 2 décimètres carrés de surface, il employait un quart de de litre d'eau et $0^{gr}.60$ de matière colorante ou une quantité équivalente de liquide mère. Il chauffait ensuite le liquide et l'étoffe au bain-marie dans un ballon de verre, en commençant à 30 degrés et en élevant, en deux heures, la température à 90 degrés, où il la maintenait pendant une demi-heure. Cette première opération, faite avec une partie des échantillons, était lavée à l'eau de savon chaude, à 2 grammes par litre, et une autre partie était maintenue en ébullition pendant vingt minutes avec la même eau savonneuse. La comparaison des nuances obtenues, la manière dont elles résistent à l'eau de savon bouillante permettent de découvrir aisément un mélange et, par conséquent, de vérifier la pureté des produits employés.

De la préparation de l'alizarine pure et de ses propriétés tinctoriales. — Avant la découverte de l'alizarine artificielle, on se servait, pour la préparation de ce corps, soit des divers extraits de garance, soit plus tard de l'alizarine verte ou jaune fabriquée au moyen de la garance d'Alsace par le procédé de M. Kopp. Malheureusement, cette alizarine verte ou jaune renfermait encore de la purpurine dont les méthodes de purification recommandées ne réussissaient pas à la débarrasser. M. Stenhouse a, le premier, reconnu cette impureté, et M. Stockes a, un peu plus tard, évalué la proportion de purpurine à 30 pour 100 de la masse totale. Il est clair qu'avec un tel point de départ toutes les analyses et toutes les descriptions se trouvaient faussées, et l'on conçoit que, lorsqu'est venue la découverte de MM. Græbe et Liebermann, on ait pu mettre en doute l'identité de la matière rouge qu'ils avaient obtenue

avec l'alizarine, dont les propriétés ne semblaient pas coïncider avec celles du produit artificiel.

Cette erreur était d'autant plus naturelle que, dans la transformation de l'anthracène en alizarine, il se forme toujours une autre matière colorante qui vient altérer, dans une certaine mesure, les propriétés tinctoriales du premier de ces corps.

De fait, les nuances obtenues avec l'alizarine de la garance et avec l'alizarine artificielle diffèrent, et s'il est vrai qu'en purifiant l'une et l'autre soit par la sublimation, soit par des cristallisations successives, on atténue ces différences, il est également vrai que jusqu'à ce jour on n'était pas parvenu à les faire disparaître totalement. Ce n'est que tout récemment que M. Rosenstiehl est parvenu à produire des nuances identiques avec les deux alizarines par une méthode que le hasard lui a fait découvrir. Cette méthode consiste à chauffer l'alizarine de la garance à 200 degrés dans un autoclave avec de l'eau alcalinisée. La durée du contact doit varier plus ou moins, suivant la pureté de la matière qui sert de point de départ; avec l'alizarine commerciale, il faut sept heures. Par cette opération, la purpurine se détruit la première. Il se forme, il est vrai, une substance brune et un corps solide qui teint le coton en bleu terne; mais deux ou trois cristallisations permettent de s'en débarrasser.

Il est, toutefois, beaucoup plus facile et beaucoup plus rapide d'arriver à un produit défini en partant de l'alizarine artificielle qu'on a soin de choisir aussi pure que possible. Elle ne contient comme impuretés qu'un peu d'anthraquinone, d'oxyanthraquinone et d'isopurpurine, dont on la débarrasse facilement par deux ou trois cristallisations dans l'alcool, surtout si l'on a soin de la sublimer d'abord.

L'alizarine pure, cristallisée dans l'alcool, se présente soit sous la forme de fines aiguilles jaunes, soit sous la forme de paillettes, dont la couleur est d'autant plus orangée qu'elles sont plus grosses. A dimensions égales, ces cristaux sont toujours moins rouges que ceux d'alizarine préparés d'après les indications des ouvrages classiques et qui renferment de la purpurine.

L'analyse élémentaire de l'alizarine pure a donné les nombres suivants :

0gr.1645 de matière desséchée à 100 degrés dans le vide ont donné :
0gr.4225 d'anhydride carbonique et
0gr.050 d'eau.

Traduits en centièmes, ces nombres conduisent à la composition centésimale ci-dessous :

	Trouvé.	Calculé pour la formule $C^{14}H^8O^4$.
Carbone	70.00	70.00
Hydrogène	3.38	3.33

Dans les analyses plus anciennes, on avait presque toujours trouvé plus d'hydrogène et moins de carbone, ce qui indique la présence d'une certaine quantité de purpurine dans la matière analysée. Il faut pourtant en excepter celles de MM. Græbe et Liebermann qui, faites sur le produit artificiel, ont donné, au contraire, trop de carbone et trop d'hydrogène en même temps, probablement parce que la substance renfermait encore un peu d'anthraquinone.

L'alizarine pure délayée dans l'eau ne sature pas en teinture les mordants de fer et d'alumine; pour obtenir la saturation, il faut la présence d'un peu de carbonate de calcium. Ce sel étant toutefois peu soluble dans l'eau, il vaut mieux le dissoudre au préalable dans l'eau chargée d'acide carbonique. M. Rosenstiehl, dans ses essais, s'est toujours servi d'une dissolution de 1 gramme de carbonate de chaux par litre qu'il ajoutait aux bains de teinture, en proportions variables, pour déterminer la quantité qui donne le rendement maximum. Les eaux ordinaires pourraient, à la rigueur, remplacer cette solution puisqu'elles renferment du bicarbonate de chaux; mais il faudrait les doser, et d'ailleurs elles contiennent aussi d'autres sels étrangers qui nuisent aux résultats.

En présence de l'eau chargée de carbonate de chaux, l'alizarine se comporte d'une façon caractéristique. A froid, les deux substances, abandonnées dans un vase ouvert, agissent

lentement l'une sur l'autre; l'action est plus rapide si l'on chauffe. L'acide carbonique est en partie déplacé et le liquide se colore en violet, par suite de la formation d'une combinaison calcaire, d'une laque d'alizarine soluble dans ces conditions. Cette coloration se maintient pendant plusieurs jours, à moins que l'on ne porte à l'ébullition, de manière à chasser l'anhydride carbonique. Dans ce cas, la laque se réunit en un précipité violet très-ténu qui se dépose peu à peu et qui ne teint plus les étoffes mordancées que d'une manière incomplète, excepté qu'on lui restitue assez de gaz carbonique pour redissoudre la laque calcaire. Le gaz carbonique, qui existe toujours dans les eaux naturelles, joue donc un rôle considérable dans la teinture.

Avec l'alizarine, on obtient le rendement maximum quand il y a en présence 1 équivalent de calcium pour 1 équivalent de substance colorante. Tout excès de carbonate de chaux détermine une perte en donnant naissance à une laque bicalcique que le gaz carbonique ne dissout pas. Le calcium qui se fixe pendant la teinture fait partie constitutive de la laque colorée, et il y entre dans des rapports atomiques.

Les mordants d'alumine prennent, avec l'alizarine pure, une nuance tirant beaucoup plus sur le violet qu'avec l'alizarine préparée par les méthodes ordinaires — et nous avons cependant déjà dit que, d'après M. Kœchlin, cette dernière était incapable de fournir de beaux rouges. Comparée aux cercles chromolithographiés de M. Chevreul, la nuance que prend l'alumine paraît être le 0 ou le 1 violet-rouge, $^1/_{10}$ de rabat; les mordants de fer teignent en une nuance voisine de 1 violet-bleu, $^1/_{10}$ ou $^2/_{10}$ de rabat. Cette nuance du violet qui est très-recherchée, la résistance des couleurs à la lumière et à l'eau de savon, sa manière de se comporter en teinture vis-à-vis de l'eau distillée, caractérisent l'alizarine et la distinguent de toutes les autres matières colorantes de la garance.

PSEUDOPURPURINE.

On peut extraire directement la pseudopurpurine de la racine de garance. On lave, à cet effet, cette racine avec un peu de carbonate de soude d'abord, puis à l'eau pure; on chauffe ensuite le résidu à 60 degrés avec une solution d'alun, qui se colore en beau rouge cerise, et l'on ajoute à la liqueur filtrée de l'acide sulfurique qui en précipite la pseudopurpurine.

La *laque de garance* qu'on vend dans le commerce, et qui donne un beau rose d'application capable de résister à la lumière, mais incapable de résister à l'eau de savon, est formée par une combinaison aluminique de pseudopurpurine que l'acide sulfurique décompose à froid.

Mais de toutes les sources de pseudopurpurine, la plus abondante, et celle d'où l'on extrait le plus facilement ce corps, est la *purpurine commerciale* de Schaft et Lauth. Il suffit d'épuiser ce corps par l'alcool absolu bouillant, qui ne la dissout pas, et de faire cristalliser le résidu dans la benzine bouillante, pour obtenir la pseudopurpurine à un état de pureté absolue. Ce corps est, de tous les principes colorants de la garance, le plus facile à obtenir pur, quoiqu'on soit tenu à de grandes précautions lorsqu'on le prépare, à cause de la facilité avec laquelle il se décompose et se transforme en purpurine.

Cette transformation de la pseudopurpurine en purpurine s'opère — comme l'avait déjà remarqué M. Schützenberger — lorsqu'on sublime ce corps ou lorsqu'on le chauffe avec de l'alcool à 200 degrés. M. Rosenstiehl a trouvé depuis que la transformation s'opère aussi bien à 200 degrés sans le secours de l'alcool et qu'elle peut également se faire à 80 degrés en présence de l'alcool ordinaire, de l'alun, des acides acétique et sulfurique étendus, de l'acétate de soude, et même par une ébullition de trois ou quatre heures avec de l'eau pure. La pseudopurpurine répondant à la formule $C^{14}H^8O^6$ et la purpurine à la formule $C^{14}H^8O^5$, il est évident qu'il s'agit ici d'une véritable réduction et, comme il n'y a d'autre agent réducteur que la pseudopurpurine elle-même, il est clair qu'il doit se former, en même temps que la purpurine, d'autres composés plus oxygénés.

L'étude des corps produits dans cette réaction remarquable n'est pas encore faite, et M. Rosenstiehl s'engage à l'aborder sous peu; mais on sait dès à présent que, outre la purpurine, il s'y produit de la *purpurine hydratée* en quantité moindre et une très-petite quantité de *purpuroxanthine*. Il se forme aussi une substance qui teint le mordant d'alumine en jaune orangé vif et saturé, ce qui la distingue de la purpuroxanthine, qui ne sature pas les mordants.

Il résulte de ce que nous venons de dire, relativement à l'instabilité de la pseudopurpurine, que toutes les préparations dans lesquelles la garance a subi l'action d'un liquide acide et chaud (garancine, garanceux) et les divers extraits de garance n'en contiennent plus du tout.

Il n'en est plus de même de la purpurine Schaft et Lauth, préparée par la méthode de M. Kopp, laquelle consiste à épuiser la garance par une dissolution d'acide sulfureux à 60 degrés. Il est possible cependant que, même dans ces conditions, une portion de la matière se transforme; et si l'on songe que les substances étrangères qui accompagnent la pseudopurpurine dans le produit de Schaft et Lauth sont les mêmes qui proviennent de la transformation de ce corps, on sera porté à admettre que la garance ne renferme originairement, à l'état de glucosides, que deux principes colorants : l'alizarine et la pseudopurpurine. Les autres seraient les produits du dédoublement de la pseudopurpurine.

Pour teindre avec la pseudopurpurine — qu'on ne peut pas dissoudre dans l'alcool sans la détruire — il faut la broyer finement avec de l'eau tiède, qui la dissout assez. Elle ne teint les mordants que dans l'eau distillée; la présence du bicarbonate de calcium affaiblit les bains de teinture et la précipite entièrement lorsque le sel correspond à une laque monocalcique, cette laque n'étant pas soluble dans l'acide carbonique.

Dans l'eau pure, elle donne, avec les mordants d'alumine, des couleurs voisines de celles que donne l'alizarine, le 0 ou le 1 violet rouge des cercles chromatiques de M. Chevreul; avec les mordants de fer, elle donne, au contraire, un violet très-différent de celui d'alizarine : un gris violacé qui paraît être le 5 violet-bleu, $^5/_{10}$ ou $^4/_{10}$ de rabat. Toutes ces couleurs sont rapidement dégradées par le bain de savon, ce qui les distingue de celles produites par les autres matières colorantes de la garance qui sont avivées dans ces conditions.

Il est évident, d'après la facilité avec laquelle la pseudopurpurine s'engage dans des combinaisons insolubles, que son rôle est nul dans la teinture ordinaire en garance, et il faut qu'il en soit ainsi, étant donné le peu de solidité de ses couleurs. Cela est si vrai que lorsqu'on teint avec la garance d'Alsace, qui ne contient pas de chaux, on obtient des couleurs très-instables, à moins qu'on ajoute de la craie aux bains de teinture.

On voit, par ce qui précède, que, dans les procédés ordinaires de teinture en garance, toute la pseudopurpurine reste dans les résidus insolubles. Cette substance a été perdue jusqu'en 1843, époque où M. Léonard Schwartz l'en retira (transformée, bien entendu) par un traitement à l'acide sulfurique. Le produit nommé *garanceux*, dans lequel la purpurine domine, engendre une nuance de rouge peu recherchée.

On emploie aussi, sous le nom de *garancine*, de la garance lavée et un peu carbonisée par l'acide sulfurique étendu bouillant. Par suite de la transformation de la pseudopurpurine en purpurine, ce produit donne un gain de 70 à 80 pour 100 en matière colorante utilisable, la purpurine donnant des couleurs comparables, par leur solidité, à celles de l'alizarine.

Beaucoup de chimistes ont confondu la pseudopurpurine avec la purpurine, et c'est à cela qu'il faut attribuer leur erreur lorsqu'ils affirment que la purpurine ne fait plus partie des rouges garancés et avivés. Cette assertion n'est applicable qu'à la pseudopurpurine.

PURPURINE ET PURPURINE HYDRATÉE.

Pour obtenir ces deux corps purs, M. Rosenstiehl a pris la pseudopurpurine pure, qu'il a fait bouillir avec de l'eau distillée ou avec de l'alcool à $^{90}/_{100}$. La transformation opérée, on enlève par un lavage à l'eau la *purpuroxanthine*, et par un lavage à l'alcool faible la *purpurine hydratée* de M. Schützenberger. On fait recristalliser la purpurine dans l'alcool à $^{90}/_{100}$. Les liquides-mères renferment toujours de la purpuroxanthine, produit d'une destruction partielle de la purpurine ; mais il est facile d'éloigner ce corps par des lavages à l'alcool tiède et faible. Par la sublimation de la purpurine hydratée, comme par celle de la pseudopurpurine, on n'obtient que de la purpurine. La purpurine sublimée s'obtient plus facilement cristallisée dans l'alcool.

La purpurine se rapproche de la pseudopurpurine par sa propriété de teindre facilement les mordants dans l'eau distillée. Les mordants d'alumine donnent le 4 violet-rouge; le rose (mordant d'alumine faible) paraît plus violacé que le rouge et est un peu plus vif que celui

obtenu dans les mêmes conditions avec la pseudopurpurine. Le violet, plus pur que celui de la pseudopurpurine, l'est moins que celui de l'alizarine; c'est le 2 violet-bleu $^5/_{10}$ de rabat. Ce qu'il y a de remarquable, c'est que les nuances que prennent les mordants d'alumine s'épurent sans se modifier dans les opérations du savonnage et de l'avivage; mais se modifient dans le bain de savon bouillant, y perdent ce qu'elles avaient de violet, le rouge devenant franchement rouge — rouge 0 des cercles chromatiques — et prenant beaucoup d'éclat; le rose se rapproche d'un orangé rouge clair et le violet s'affaiblit et se ternit. Cette modification est due à la transformation de la purpurine en purpurine hydratée qui, elle, donne directement les mêmes teintes que la purpurine ne donne qu'après l'action de l'eau de savon bouillante.

A part cette différence d'aspect que présentent les tissus mordancés avant l'action de l'eau de savon bouillante, la purpurine et la purpurine hydratée se comportent de même, et ce qui va suivre s'applique aussi bien à l'une qu'à l'autre.

L'addition du bicarbonate de calcium à l'eau distillée, qui sert de bain de teinture, n'augmente pas le rendement d'une manière aussi évidente que dans le cas de l'alizarine. On remarque, cependant, un maximum quand il y a en présence équivalents égaux de sel calcique et de matière colorante, absolument comme cela produit avec l'alizarine — tandis que, dans ces conditions, la pseudopurpurine ne teint plus. Chaque matière colorante de la garance se comporte donc d'une manière distincte puisque la purpurine sature les mordants dans l'eau distillée, ce que ne fait pas l'alizarine. Lorsqu'on élève la proportion du bicarbonate de chaux au-delà d'un équivalent, le bain s'appauvrit, et quand il y a 3 équivalents de ce sel, il ne teint plus. La matière colorante est alors complétement précipitée sous la forme d'une laque insoluble que le gaz carbonique attaque beaucoup plus lentement qu'il n'attaque celle de l'alizarine.

A froid, la purpurine agit peu à peu sur le carbonate calcique dissous dans l'eau; la chaleur accélère cette réaction et le liquide se colore en rose; abandonné au repos, toutefois, il se décolore par suite de la précipitation intégrale de la laque calcique. Avec l'alizarine, au contraire, la laque reste en suspension pendant plusieurs jours et colore le liquide en violet clair.

Les couleurs de la purpurine résistent aussi bien que celles de l'alizarine à l'avivage et au savonnage; mais elles résistent moins longtemps à l'action directe des rayons solaires.

COULEURS GARANCÉES.

Nous avons déjà dit que l'alizarine pure produit avec les mordants de fer de beaux violets, tandis que la purpurine ne donne que des violets ternes. M. Rosenstiehl cherche à expliquer comment avec la garance, ou ses dérivés commerciaux, on a pu obtenir de beaux violets et combattre l'influence de la purpurine que ces matières contiennent. L'explication qu'il en donne est absolument satisfaisante.

Plus un dérivé de garance renferme de purpurine, moins il est apte à donner des violets. La garancine, qui en renferme beaucoup, est, sous ce rapport, très-inférieure à la *fleur de garance*, d'où elle provient, car celle-ci contient à l'état de laque insoluble la pseudopurpurine qui, dans celle-là, se trouve transformée en purpurine soluble; on choisit donc de préférence la *fleur* dans la pratique pour teindre en violet. Dans la préparation de cette *fleur*, on a eu soin de ne pas saturer le carbonate de calcium contenu dans la racine et l'on en ajoute encore dans le bain de teinture.

Dans ces conditions, la purpurine est précipitée à l'état de laque et ne participe que fort peu à la teinture, l'acide carbonique ne redissolvant cette laque qu'avec une grande lenteur, tandis que l'alizarine, en présence de l'acide carbonique, ne se précipite que très-lentement, ainsi que M. Rosenstiehl l'a vérifié par de nombreuses expériences.

Il est par conséquent possible, en ajoutant successivement du carbonate calcaire dans un bain de teinture renfermant les deux substances colorantes, de précipiter à peu près complétement la purpurine, à l'exclusion de l'alizarine, et de teindre en violet avec des substances très-riches en purpurine, comme la garancine. Seulement, dans ce cas, il faut se résigner à perdre une grande partie de la matière colorante.

Dans le commerce, on trouve sous le nom d'*alizarine commerciale* ou de *pincoffine* un produit, obtenu par l'action de la vapeur d'eau surchauffée à 200 degrés sur la garancine ordinaire, qui donne des violets plus beaux, en présence d'un peu de craie, que ceux de la garance ou de la fleur. M. Schützenberger pensait que l'eau en vapeur à 200 degrés détruit une matière résineuse fauve, susceptible de ternir les violets. Mais M. Rosenstiehl s'est assuré que c'est la purpurine qui est détruite dans ces conditions, à ce point qu'il a pu, par cette méthode, préparer de l'alizarine pure en partant d'extraits de garance très-riches en purpurine. Cette destruction de la purpurine explique d'ailleurs pourquoi la garancine perd une partie de son pouvoir colorant par sa transformation en pincoffine.

Le traitement qu'on fait subir à l'étoffe, après la teinture, a pour effet, tout en nettoyant les blancs dans les parties non imprimées, d'éliminer en grande partie la laque de fer et de purpurine qui se dégrade beaucoup par l'action successive de l'eau de savon bouillante et du chlore, tandis que celle de l'alizarine résiste. Comme cependant l'élimination de la purpurine n'est jamais complète, on est loin d'atteindre des violets d'une beauté comparable à la beauté de ceux que l'on obtient avec l'alizarine pure.

Le *rouge* et le *rose garancés* exigent le concours de l'alizarine et de la purpurine, ni l'une, ni l'autre de ces deux substances n'étant susceptibles de produire ces belles couleurs : le rouge de l'alizarine est trop violacé ; celui de la purpurine, trop jaune ; et quant à la pseudopurpurine, si elle entrait en combinaison avec l'étoffe mordancée, les couleurs produites ne résisteraient pas à l'avivage.

Pour déterminer les quantités relatives d'alizarine et de purpurine qui sont nécessaires à la production des rouges garancés, M. Rosenstiehl a fait une dissolution alcoolique titrée d'alizarine et une dissolution alcoolique titrée de purpurine, et il a fait de nombreux essais de teinture avec des mélanges en proportions variées de ces deux solutions, en se plaçant dans les conditions du rendement maximum, c'est-à-dire en mettant dans le bain des quantités équivalentes de carbonate de chaux et de matière tinctoriale. Il est parvenu à obtenir une gamme de nuances très-voisines, dans lesquelles il a recherché les tons qui se rapprochent le plus des beaux rouges et des beaux roses garancés. Il a reconnu que les termes rapprochés (il a procédé de 5 en 5 pour 100) de la purpurine se ressemblent tellement que 30 à 40 pour 100 d'alizarine modifient à peine la nuance du mélange, tandis que les termes de l'extrémité opposée de la série diffèrent bien plus entre eux. Le beau rouge garancé, qui imite le rouge d'Andrinople et le beau rouge de la fleur de garance, se produit lorsqu'on opère avec un mélange de :

Purpurine............	55 parties.
Alizarine............	45 —

c'est-à-dire à peu près avec un mélange des deux substances colorantes fait en proportions moléculaires.

M. Rosenstiehl, en citant ces chiffres n'entend nullement dire que la quantité fixée de chaque matière corresponde aux rapports ci-dessus : une telle conclusion serait hâtive ; mais simplement que l'on obtient de beaux rouges avec un bain qui renferme :

Alizarine...........	45 pour 100.
Purpurine..........	55 —

ce qui est le résultat de l'expérience.

En analysant les cendres d'un tissu teint en rouge, M. Rosenstiehl a obtenu un résultat assez intéressant.

Sur un morceau de tissu de 16 décimètres carrés et d'un fond assez couvert, il a trouvé :

Alumine.................	0gr.033
Chaux.................	0gr.0268

Ces chiffres correspondent au rapport $Al^4 : Ca^3$ qui, pour la même quantité d'alumine, demande 0gr.0269 de chaux.

L'accord étant aussi parfait que possible, on est en droit de conclure, de cette analyse, que la chaux fait partie constitutive de la laque colorée et qu'elle y entre dans des rapports exactement atomiques. On peut aller plus loin et en induire que la laque colorée, elle-même,

est une combinaison définie, dans laquelle l'acide gras (provenant du savonnage), la matière colorante, la chaux et l'alumine sont entre eux dans des proportions simples ; le fait que l'alizarine exige, pour se fixer, le concours de 1 molécule de chaux peut être invoqué comme preuve.

Le rapport entre l'aluminium et les autres parties constitutives de la laque colorée est réglé par les opérations de l'avivage et de l'acidulage ; cette opération n'influe sur la proportion du calcium que d'une manière secondaire, comme l'a démontré déjà M. Schützenberger.

Nous avons déjà dit que l'opération nécessaire à la production d'un beau rouge, qui consiste à faire bouillir l'étoffe teinte avec de l'eau de savon très-alcaline en chaudière close, n'a d'autre effet que de transformer la laque de purpurine en laque de pseudopurpurine.

En résumé :

L'*alizarine* pure donne de très-beaux violets, mais ne teint pas en rouge pur.

La *pseudopurpurine* ne joue aucun rôle en teinture à cause de l'insolubilité de sa laque calcaire et à cause de l'instabilité des couleurs qu'elle donne en teinture. Elle se transforme, d'ailleurs, facilement en purpurine et en purpurine hydratée, de sorte qu'elle doit être considérée comme la génératrice de ces deux matières dans la garance, ce qui réduit le nombre des principes colorants primitifs de celle-ci à deux : l'*alizarine* et la *pseudopurpurine.*

La *purpurine* teint les mordants dans l'eau distillée, ce que ne fait pas l'alizarine ; elle donne une laque calcaire plus difficile à attaquer par l'acide carbonique que celle d'alizarine. Elle donne des violets sales et des rouges qui ne prennent tout leur éclat qu'après l'action du bain de savon bouillant qui fait passer ce principe colorant à l'état de purpurine hydratée.

Tandis que l'alizarine pure donne seule de beaux violets, les plus beaux rouges résultent de l'emploi d'un mélange d'alizarine et de purpurine dans la proportion de 45 pour 100 du premier de ces corps pour 55 pour 100 du second.

Ces travaux, outre leur importance théorique, présentent une très-grande importance pratique. Jusqu'à ce jour, l'alizarine artificielle n'a pas donné tous les résultats qu'on en attendait. Susceptible de produire de magnifiques violets, elle ne pouvait pas servir à la production des rouges, pour lesquels il fallait toujours recourir à la garance.

A cette heure, on sait pourquoi l'alizarine artificielle, qui ne renferme pas de purpurine, n'est pas applicable à la fabrication du rouge, et l'on sait, en outre, qu'il suffirait d'opérer la synthèse de la purpurine pour pouvoir faire le mélange cité plus haut et pour obtenir, par conséquent, avec la matière colorante artificielle, toutes les nuances que l'on obtient avec la garance, et même des teintes plus belles, puisqu'on se trouvera débarrassé de toutes les substances étrangères qui peuvent nuire au résultat.

Or, nous sommes heureux de pouvoir annoncer, en terminant cet article, que la synthèse de la purpurine a été réalisée par M. Delalande, qu'au point de vue théorique ce problème est à cette heure résolu, et que, dès à présent, on doit considérer comme également résolu le problème industriel. Il ne reste plus qu'à mettre en pratique la fabrication artificielle de la purpurine, et je tiens de M. Delalande lui-même que d'ici à très-peu de temps cette fabrication sera montée.

Voilà donc résolu le double problème analytique et synthétique auquel tant de chimistes ont travaillé depuis un si grand nombre d'années, qui était ou paraissait être si complexe avant d'être débrouillé et qui consistait à isoler les substances colorantes de la garance, à déterminer le rôle de chacune d'elles ou de leur mélange dans la teinture et à en réaliser la synthèse. On peut dire que ce travail, ou plus exactement cet ensemble de travaux, est un des plus beaux, des plus remarquables qui aient été faits en chimie. C'est un de ceux qui prouvent le mieux à quels résultats immenses on arrive en appliquant avec patience et sans jamais se laisser abattre par les difficultés, la méthode scientifique, la méthode expérimentale. Ces travaux sont la plus belle réponse à ceux qui prétendaient, il y a à peine quelques années encore, qu'il y avait un monde du laboratoire à l'usine, que les chimistes purs étaient ordinairement de mauvais industriels et que la pratique industrielle était supérieure à tous les travaux théoriques.

C'est par des travaux théoriques — et par des travaux théoriques des plus élevés — qu'on

est parvenu à isoler les diverses matières colorantes de la garance, à prouver qu'elles dérivent toutes d'un même hydrocarbure, l'anthracène, à reconnaître quels étaient les rapports de composition qui les liaient les unes aux autres, et enfin à réaliser la synthèse de l'alizarine directement au moyen de l'anthracène, et la synthèse de la purpurine au moyen de l'alizarine.

Un dernier pas reste à faire : diminuer le prix de revient du produit industriel qui est encore un peu cher, et les terres jusqu'ici absorbées par la culture de la garance pourront être rendues à d'autres cultures, les matières tinctoriales qu'elles produisaient étant désormais extraites des résidus que l'on jetait jusqu'ici.

Ce changement forcé de culture appauvrira certainement — il a appauvri déjà — d'une manière passagère certaines contrées qui prospéraient par le commerce de la garance ; mais, à la longue, ces contrées se rattrapperont sur d'autres cultures, et la conquête que la science vient de faire, ou mieux d'achever, finira par être un bien général qui n'aura plus même cette ombre au tableau, qu'on trouve dans toutes les transitions : la souffrance de quelques contrées un moment sacrifiées à l'intérêt de tous.

(La suite du compte-rendu au prochain numéro.)

M. Dumas et l'Académie française.

On attendait avec une vive et légitime curiosité les élections qui ont eu lieu hier à l'Académie française, et on sait combien elles ont été laborieuses. M. John Lemoine ne l'a emporté qu'au troisième tour de scrutin et, après quatre épreuves sans résultat, l'élection du successeur de M. Guizot a dû être renvoyée à six mois.

Ce dernier incident ne laisse pas que d'intriguer le public éclairé qui s'intéresse à si bon droit aux choses académiques. Il étudie les diverses péripéties du scrutin; il ne peut s'empêcher de remarquer avec quelle fermeté le parti libéral à l'Académie a maintenu ses positions jusqu'au bout et il se demande à quelles causes il convient d'attribuer l'échec relatif de M. Jules Simon.

D'après des conjectures très-vraisemblables, les voix se seraient réparties de la façon suivante. Au premier tour, auraient voté pour M. Jules Simon : MM. Émile Augier, Autran, Auguste Barbier, Cuvillier-Fleury, Dufaure, Alexandre Dumas, Duvergier de Hauranne, Jules Favre, Octave Feuillet, Victor Hugo, Legouvé, Littré, Mézières, Mignet, de Rémusat, Jules Sandeau, Thiers. Total : 17 voix.

M. Dumas aurait obtenu les suffrages de MM. Claude Bernard, de Broglie, de Carné, Caro, de Champagny, Camille Doucet, Marmier, Nisard, de Noailles, Émile Ollivier, Patin, Camille Rousset, de Sacy, Saint-René Taillandier, de Viel-Castel. Total : 15.

Auraient voté pour M. Laugel : MM. le duc d'Aumale, d'Haussonville, de Loménie.

On assure que dès le deuxième tour de scrutin, M. de Loménie serait venu grossir les rangs des partisans de M. Dumas. Au troisième tour, M. d'Haussonville aurait suivi cet exemple, M. le duc d'Aumale persistant à voter pour M. Laugel.

Les suffrages se répartissaient donc de la façon suivante : M. Jules Simon, 17 voix; M. Dumas, 17; M. Laugel, 1. On assure qu'à ce moment un spirituel académicien, qui ne serait autre que M. Émile Augier, aurait, en perdant sa voix sur M. Laugel, voulu indiquer à l'Académie qu'il était temps de mettre un terme à un scrutin qui visiblement ne pouvait donner de résultats. L'Académie a saisi à merveille le sens de cet avertissement et, désespépérant d'en finir, elle a ajourné l'élection à six mois.

Il nous sera permis, sans manquer à aucune bienséance, de regretter sincèrement l'échec relatif de M. Jules Simon qui possédait toutes sortes de titres éminents à l'honneur qu'il sollicitait et aux sympathies de toute la portion libérale de l'Académie.

Il convient d'ajouter que de tous les candidats possibles, M. Dumas était celui que le parti contraire à M. Jules Simon pouvait lui opposer avec le plus de chance de succès. N'oublions pas que M. Dumas est un des grands noms de la science contemporaine, n'oublions pas surtout que sa situation de secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences le posait, en quelque

sorte, comme l'héritier d'une tradition consacrée (1). Il est d'usage que le secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences puisse prétendre, *de ce seul titre*, aux suffrages de l'Académie française, et il n'est pas téméraire de supposer que plus d'un des partisans de M. Dumas a été retenu par cette considération, par la crainte de chagriner une Académie voisine et de manquer à des égards traditionnels.

Un dernier mot : trois académiciens étaient absents : M. Dupanloup, MM. de Falloux et de Laprade. M. Dupanloup persiste à maintenir une démission que l'Académie n'a jamais enregistrée. Je ne crois commettre aucune indiscrétion en avançant que si M. de Falloux eût voté pour M. Dumas, le vote de M. de Laprade était acquis à M. Jules Simon. Leur présence n'eût donc pas changé le résultat : les positions prises seraient restées les mêmes. (*Le Temps.*

VARIÉTÉS SUR LA CHIMIE ANALYTIQUE (2).

Par Neubauer.

Méthode d'analyse des fromages.

Alexandre Müller (3) a réuni dans un long mémoire le résultat de ses recherches sur les fromages. Je me propose de faire connaître les parties de ce mémoire qui peuvent intéresser la chimie analytique.

Les éléments du fromage fraîchement préparé sont les mêmes que ceux du lait, mais dans d'autres proportions. Ce sont principalement de l'eau, de la caséine et de la graisse. Le sucre de lait et l'albumine peuvent tout au plus s'y trouver en proportion de la quantité d'eau (pourvu que ce ne soit pas de l'eau d'hydratation). La quantité de cendre, c'est-à-dire de substances minérales fixes, dépend soit de la caséine, soit du sérum du lait qui s'y trouve enveloppé. Les éléments dus à la caillotte sont insignifiants au point de vue quantitatif. Parmi les matières ajoutées, il n'y a à tenir compte que du chlorure de sodium.

Tant qu'il ne s'agira pas de résoudre des questions tout à fait spéciales, l'analyse se bornera au dosage de l'eau, de la graisse, de la protéine, du sucre de lait et de la cendre.

L'auteur, s'appuyant sur les résultats de ses travaux relatifs au lait, à la crème et au beurre, et sur quelques essais préliminaires, s'est arrêté à la méthode suivante :

Pour doser la quantité d'eau et de graisse, on prend 2.5 à 5 grammes de fromage, on le découpe en petits morceaux cubiques que l'on introduit dans un petit matras de 50 centimètres cubes de capacité dont le col n'est pas très-étroit; on dessèche (4) pendant quelques jours, au-dessus de l'acide sulfurique, à la température de la chambre, pourvu que cette température soit assez basse, puis on arrose avec environ 30 centimètres cubes d'éther absolu; on découpe les morceaux à l'aide d'une spatule, puis on laisse digérer à froid pendant quelques jours en agitant et bien entendu après avoir bien bouché le matras. L'éther chargé de graisse est versé jusqu'à la dernière goutte dans un verre à réactif taré; on lave, on ajoute les eaux de lavage et on fait évaporer lentement. Selon la quantité d'eau indiquée par la consistance des petits morceaux de fromage, on renouvelle la dessiccation sur l'acide sulfurique, ou l'on recommence immédiatement la digestion avec l'éther.

En déterminant, ce qui est très-facile à effectuer, la quantité de graisse contenue dans une partie déterminée du second extrait éthéré, on peut calculer la quantité de graisse restant dans le fromage.

Quand on essaie des fromages qui renferment à peu près la même quantité de graisse, on arrive bientôt à un coefficient de correction qui permet d'obtenir des résultats très-exacts. C'est ainsi qu'après deux digestions avec l'éther, 4 grammes environ de fromage contenant à

---

(1) Il serait temps, il nous semble, de renvoyer ces « *Droits superbes* » à l'opéra-comique de Boïeldieu.
Dr Q.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie* de Fresenius.

(3) *Milchzeitung* (*Journal du lait*), année 1872, n° 31.

(4) Avec une machine pneumatique à eau de Bunsen, on peut dessécher à environ 40 degrés dans un espace raréfié, et atteindre ce résultat en quelques heures.

peu près 30 pour 100 de graisse et autant de protéine, retenaient encore environ 3 milligrammes (c'est-à-dire 3/4 pour 1000) d'une graisse qui, retirée de la masse pulvérisée, avait à peu près la consistance de la cire.

La graisse ainsi extraite est, après évaporation de l'éther, desséchée à 100 degrés, jusqu'à constance de poids. Les petits morceaux de fromage, dont on a, à quelques traces près, retiré la graisse, sont également desséchés à une température croissante, et pesés. La différence entre le poids primitif et la somme des poids de la graisse et du fromage dégraissé donne la quantité d'eau.

La masse dégraissée et lentement desséchée est une masse poreuse, généralement jaunâtre clair et facile à pulvériser. Cette matière se prête facilement au dosage de l'azote qui, multiplié par le nombre 6.25, donne la protéine, et au dosage de la cendre.

La différence entre la substance sèche, dégraissée et la somme de la protéine et de la cendre, donne, avec une exactitude généralement suffisante, la quantité de sucre de lait. Si l'on voulait comparer la quantité de sucre de lait que renferme le fromage, avec celle du petit lait, ou résoudre quelque autre question spéciale analogue, il faudrait alors doser directement le sucre de lait.

Il est bon de se servir de fromages frais pour l'incinération. Quand les creusets sont assez grands et qu'on élève lentement la température, la quantité de cendre coïncide parfaitement avec celle que l'on déduit du résidu de la combustion de la substance sèche dégraissée. Les fromages frais au contraire donnent des résultats inexacts, quand on veut effectuer le dosage de l'eau. La caséine humide fond et prend une consistance cornée; la graisse fondue recouvre ensuite la caséine d'un enduit assez impénétrable. En tout cas il faudrait, avant de chauffer, déshydrater suffisamment l'échantillon de fromage pour qu'il reste poreux à haute température. Si l'on avait à résoudre rapidement des questions pratiques, il serait peut-être utile de mélanger le fromage à dessécher avec une quantité de sable pesée d'avance.

Le fromage humide n'est pas plus facile à dégraisser qu'à déssecher, car il n'est pénétré que d'une manière lente et incomplète par les dissolvants de la graisse, l'alcool excepté. Il ne faut pas non plus s'attendre à une grande exactitude lorsque l'on fait usage des appareils ordinaires à extraction par compression, pour extraire la graisse d'un fromage qui, à la suite d'une dessiccation rapide, a pris une consistance cornée.

Bien plus difficile que l'analyse d'un fromage frais est l'analyse d'un fromage avancé dont la composition peut être très-complexe, par suite des modifications chimiques survenues pendant la maturité.

Les recherches de l'auteur sur les fromages avancés n'ayant eu d'autre objet que de reconnaître la nature des changements qui se sont opérés dans les principaux éléments des fromages frais, le travail analytique se trouvait simplifié; mais il n'était cependant pas exempt de difficultés. La méthode indiquée pour le fromage frais a été maintenue dans son ensemble; quelques observations méritent une mention spéciale.

Je vais reproduire les résultats obtenus par le dosage de l'eau et de la cendre des fromages avant et après l'enlèvement de la graisse.

Dessiccation sur l'acide sulfurique à basse température d'appartement.

ÉCHANTILLON DE FROMAGE	PERTE D'EAU, EN CENTIÈMES, DEPUIS LE 14 OCTOBRE 1865						
	a. DANS LE MATRAS RENVERSÉ POUR L'EXTRACTION DE LA GRAISSE — JUSQU'AU			*b.* DANS LE CREUSET DE PORCELAINE OUVERT POUR INCINÉRATION — JUSQU'AU			
	18	**21**	**24**	**17**	**18**	**21**	**24**
1	6.1	11.8	20.4	13.0	18.1	19.5	31.1
2	6.0	11.2	18.9	....	18.3	27.7	31.8
3	8.2	13.9	21.4	....	16.5	23.7	26.5
4	6.7	12.9	21.3	....	24.2	31.9	34.4
2′	6.9	11.7	18.9	....	11.9	21.6	27.4
3′	5.2	9.8	13.2	....	16.9	24.2	26.8
4′	8.0	12.8	20.4	11.3	16.2	24.9	28.0

La dessiccation, on le voit d'après ce tableau, est beaucoup plus rapide dans le creuset debout que dans le matras couché (1).

Le contenu des creusets fut porté de l'exsiccateur dans le bain d'air et chauffé d'abord à 80 degrés, puis un peu au-dessus de 100 degrés, pendant treize heures en tout. La fusion de la caséine n'eut lieu ni dans la première ni dans la seconde partie de l'opération. On n'atteignit pas un poids invariable avec les échantillons contenant encore de la graisse.

La perte totale par dessiccation s'éleva aux quantités suivantes :

	PERTE POUR 100 DES ÉCHANTILLONS NUMÉROS						
	1	2	3	4	2′	3′	4′
Après l'extraction de la graisse	36.37	36.56	30.83	32.41	36.71	31.02	31.70
Avant l'extraction de la graisse	37.3	37.4	32.4	39.3	33.4	32.9	33.6
Id. *id.* avec correction	.....	.....	.....	34.5 ?	37.5 ?	.....	.....

Les pertes qu'ont éprouvées, par dessiccation, les substances contenant encore de la graisse sont sensiblement plus élevées que les pertes des substances qui n'en contenaient plus. Il faut en chercher la raison dans ce fait que la surface considérable de morceaux de fromage poreux a permis la volatilisation d'une partie des acides gras, tandis que ces acides sont retenus dans la graisse fondue, après son isolement.

Lorsqu'on fit l'incinération dans les fourneaux à moufle d'Erdmann, on obtint comme résidus incombustibles :

	PERTE POUR 100 DES ÉCHANTILLONS NUMÉROS						
	1	2	3	4	2′	3′	4′
Après l'extraction de la graisse	4.58	4.98	5.2	4.62	4.88	5.16	4.72
Avant l'extraction de la graisse	4.7	5.06	5.27	4.45	5.32	5.20	4.84
Id. *id.* avec correction	....	....	....	4.84?	5.04?	....	....

Les corrections pour la perte par dessiccation et pour la quantité de cendre des échantillons 4 et 2′ contenant de la graisse, ont été calculées en tenant compte des nombres pondéraux absolus. La relation qui doit exister entre les échantillons 2 et 2′ d'une part, 4 et 4′ de l'autre, et qui est exprimée aussi par la correction, permet de considérer comme exactes la valeur de la perte par dessiccation et celle du résidu d'incinération telles qu'elles ont été corrigées.

Si l'on compare les cendres obtenues avec ou sans enlèvement préalable de la graisse, on trouve que les premières sont en moyenne un peu plus faibles que les secondes, et environ de 1/8 pour 100. — L'éther aurait-il dissous et enlevé cette quantité de cendre, ou bien ne faut-il pas admettre que l'incinération des échantillons privés de graisse, étant plus facile que l'incinération des autres, une partie de la cendre s'est volatilisée sous l'influence de la chaleur?

La graisse a été dosée dans les fromages déjà avancés, comme dans les fromages frais.

(1) Relativement à la dessiccation, on notera qu'un petit morceau de fromage tombé de l'échantillon 4 ou 2′ a été replacé avec l'échantillon 4, au lieu de l'échantillon 2 auquel il appartenait très-certainement. Avec la correction faite plus tard pour les numéros 4 et 2′, l'évaporation de l'eau du creuset paraît sensiblement proportionnelle à la quantité d'eau totale.

Pour les petits matras, cette proportionnalité, dans l'espace de temps considéré, est encore masquée par d'autres influences de nature diverse. La dessiccation complète des échantillons qui s'y trouvaient n'eut lieu qu'après l'extraction de la graisse.

Dans des recherches plus approfondies, il faudra doser l'acide lactique, les acides gras, et peut être les combinaisons ammoniacales de ces derniers.

Le dosage de l'azote qui a servi de base au calcul de la protéine a été, du moins pour quelques échantillons, effectué de trois manières différentes, selon que l'on a déterminé la quantité d'ammoniaque du fromage frais, de la substance sèche privée de graisse, et l'azote total de cette dernière.

Pour isoler l'ammoniaque, on a eu recours au principe de diffusion de Schlvesing.

Du fromage frais n° 2, on prit 5.440 grammes; du n° 3, 5.066 grammes; on en fit des émulsions aqueuses qui furent versées dans l'appareil et saturées par l'hydrate de potasse. Pendant quinze jours (du 16 au 30 octobre 1875) l'appareil fut abandonné à environ 19° C et retourné deux fois par jour. Lorsque le papier rouge de tournesol fixé à la paroi supérieure eut de nouveau perdu la coloration bleue due au dégagement d'ammoniaque, on détermina par la méthode volumétrique la diminution d'acidité qu'avait subie, de ce fait, l'acide sulfurique titré, enfermé dans l'appareil.

Pour doser l'ammoniaque, on ne prit que 0.2 grammes de substance sèche, ou un peu plus, correspondant à peu près à 3/4 de gramme de fromage frais, on pulvérisa finement, et l'on mélangea avec de l'hydrate de soude. Au bout de trois jours l'opération était terminée.

Le résidu fut saturé d'acide et l'azote engagé dans des combinaisons organiques fut dosé par la méthode de Will et Warrentrapp. Le dosage de l'azote total par combustion directe de la substance sèche, privée de matières grasses, ayant donné des nombres qui coïncidaient avec la somme de l'azote ammoniacal et de l'azote organique, la plus grande partie des échantillons fut analysée par ce procédé si simple.

Quant à la manière dont A. Muller a pris les *échantillons moyens*, je renverrai au Mémoire original. L'auteur a envisagé les difficultés spéciales que l'on rencontre dans cette opération.

Enlever directement un échantillon moyen à un grand fromage qui s'est mûri pendant plusieurs mois, paraît, à l'auteur, à peu près impossible; le fromage est comme un individu qui ne peut être blessé grièvement sans danger pour son existence.

Si l'on voulait, au contraire, découper un échantillon moyen avant que la masse du fromage ne soit formée, il faudrait suivre, avec l'attention la plus scrupuleuse, toutes les pertes ou additions de matières qui se produisent jusqu'à complète maturité; ce travail ne peut être fait que par un chimiste, à l'endroit même où l'on prépare le fromage, et encore faudra-t-il user des plus grandes précautions, et le travail sera-t-il considérable.

Essai des étoffes colorées en rouge de Turquie.

Armand Muller (1) utilise pour cet essai la méthode décrite par V. Wartha (2) pour préparer l'alizarine des plantes à l'état de pureté, sauf, toutefois, quelques modifications importantes.

Wartha traite au bain-marie, par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique fort, les étoffes colorées en rouge de Turquie; il ajoute de la potasse à l'extrait; il filtre le magnifique précipité violet-pourpre qui prend alors naissance, il le lave et le décompose sur le filtre par l'acide chlorhydrique étendu; la masse jaune-orangé ainsi obtenue est alors lavée et sublimée après dessiccation. On obtient ainsi, en une demi-heure, de grandes quantités d'alizarine très-pure.

L'auteur, en répétant les expériences de Wartha, observe que les étoffes étant placées dans le même bain d'extraction, la dissolution des matières colorantes exigeait des temps inégaux, selon que les tissus avaient été teints dans des établissements différents. Une étude plus attentive de ce phénomène conduisit à un résultat aussi intéressant qu'inattendu : c'est que *le temps nécessaire à la décoloration* ne varie pas avec la quantité d'alizarine, mais qu'il est directement proportionnel à la résistance que présentent les couleurs soumises à l'action de la lumière, du carbonate de soude, du savon, des acides et des agents d'oxydation (chlorure de chaux, permanganate de potasse, etc.), et que, par conséquent, il dépend incon-

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 77.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. III, p. 545.

testablement de la nature du mordant employé. Des essais ultérieurs firent voir que le rouge de Turquie résiste plus ou moins longtemps au mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, selon qu'il renferme plus ou moins d'alumine; tandis que les étoffes teintes auxquelles l'alizarine pouvait enlever une certaine quantité de la combinaison connue de graisse et d'alizarine, étaient beaucoup moins solides. L'auteur ne prétend pas que l'emploi de l'huile rende la couleur mauvais teint, mais il conclut de ses expériences que l'huile ne peut aviver le rouge qu'après avoir été amenée à cet état encore inconnu d'oxydation, où elle n'est plus soluble dans l'éther, et qu'un résidu d'acides gras non saponifiés, et peut-être d'huile, exerce au contraire, sur l'alizarine, une action défavorable et notamment à la lumière.

Pour exécuter les essais dont nous parlons, on prend des poids égaux des étoffes à essayer ou on en découpe des échantillons de mêmes dimensions si les étoffes ont le même nombre de fils. Celles-ci sont alors plongées dans un bain formé de dix volumes d'alcool à 96 pour 100 et d'un volume d'acide chlorhydrique de 1.18 de densité. Le mélange, dont il faut prendre des quantités un peu grandes, est alors chauffé lentement au bain-marie jusqu'à 50° C. environ. On ne tarde pas à voir blanchir l'un ou l'autre des morceaux, et l'on note le temps qui s'est écoulé jusqu'à décoloration complète, c'est-à-dire jusqu'à ce que toute trace de rouge, sur le tissu, soit disparue ; on note également le temps de la décoloration des autres échantillons. Les nombres ainsi obtenus donnent, suivant l'auteur, une approximation suffisamment exacte de la valeur des couleurs essayées.

PUBLICATIONS NOUVELLES.

L'OFFICINE, ou répertoire général de pharmacie pratique, contenant : 1° LE DISPENSAIRE PHARMACEUTIQUE, ou *conspectus* des pharmacopées légales et particulières, allemandes, américaines, anglaises, belges, brésiliennes, espagnoles, françaises, hollandaises, italiennes, polonaises, portugaises, russes, suédoises, etc.; *des formulaires,* matières médicales et recueils divers de médecine et de pharmacie des mêmes pays ; précédé, sous forme de prolégomènes, de tableaux présentant la concordance des poids et mesures en usage dans les diverses nations du monde, d'une instruction sur les aréomètres et les thermomètres ; de tableaux ou synopsis chimiques, minéralogiques, botaniques, zoologiques ; d'un calendrier pharmaceutique ; d'un aperçu sur les opérations pharmaceutiques, l'élection et la classification des médicaments, les succédanés; *de l'art de formuler*; 2° DE LA PHARMACIE LÉGALE, comprenant *la législation pharmaceutique* ou recueil de lois, décrets, arrêtés et pièces diverses concernant l'exercice de la pharmacie; *la toxicologie,* ou petit traité des moyens propres à faire reconnaître les poisons et à combattre leurs effets ; *l'essai pharmaceutique* des médicaments simples et composés, ou petit traité des moyens propres à faire reconnaître leur nature et leur falsification ; 3° L'APPENDICE PHARMACEUTIQUE, comprenant la pharmacie vétérinaire, la pharmacie homéopathique, la chimie pharmaceutique (analyse), le mémorial thérapeutique et un miscellanée d'articles qui intéressent la pharmacie pratique ; 4° LE TARIF GÉNÉRAL DE PHARMACIE ET DES BRANCHES ACCESSOIRES, précédé du tarif des manipulations ; par M. DORVAULT, directeur fondateur de la Pharmacie centrale de France, chevalier de la Légion d'honneur, etc., etc. — Neuvième édition, revue et corrigée ; planches intercalées dans le texte. Nomenclature étrangère. — 1 gros volume grand in-8°, à deux colonnes, de 1,560 pages, avec une série d'annonces utiles au pharmacien formant en plus 50 pages. — Prix de ce volume, broché : 18 francs ; cartonné à l'anglaise : 20 francs ; demi-reliure, tranche coloriée : 21 francs. — Par la poste, pour la France, l'Algérie et la Suisse : 2 francs en plus ; pour la Belgique et l'Italie : 3 francs ; pour la Grande-Bretagne et l'Espagne : 4 francs. Pour les autres pays, on expédie par commissionnaires.

Compendium de Pharmacie pratique. — Guide du pharmacien établi et de l'élève en cours d'études, contenant un traité abrégé des sciences naturelles, une phar-

macologie raisonnée et complète, des notions de thérapeutique, et un guide pour les préparations chimiques et les eaux minérales ; un abrégé de pharmacie vétérinaire, une histoire des substances médicamenteuses, un traité de toxicologie et une étude pratique des substances nécessaires à la photographie et à la galvanoplastie ; par M. Deschamps (d'Avallon), pharmacien en chef de la maison impériale de Charenton. — 1 gros volume jésus, in-8°, à deux colonnes, de 1,136 pages (1868). — Chez M. Germer-Baillière, libraire-éditeur, rue de l'École-de-Médecine, 17. — Prix : 20 francs.

Tel qu'il est, et malgré sa date de 1868, cet ouvrage, complété par les *Petits Annuaires* de pharmacie que la maison J.-B. Baillière a publiés et qu'il est désirable que quelqu'un continue, puisqu'à partir de cette année il a abandonné cette publication, est certainement le livre le mieux fait et le plus complet que nous ayons en pharmacie. Ce *Compendium* peut donc très-bien vivre à côté de l'excellent *Traité de pharmacie* de Soubeiran, et avec le livre si populaire parmi les pharmaciens, *L'Officine*, de M. Dorvault.

Ajoutons que le *Compendium* contient des observations pratiques que l'on ne trouve dans aucun livre et qui appartiennent en propre à l'auteur, qui, on le sait, était pharmacien dans toute l'acception du mot. Disons encore, car nous le savons, ayant compté M. Deschamps parmi nos collaborateurs, que ce pharmacien distingué a vérifié dans son laboratoire tout ce qu'il a écrit et consigné dans son livre, comme il le faisait pour les revues de pharmacie qu'il nous donnait.

En recommandant donc l'ouvrage de M. Deschamps (d'Avallon), nous croyons rendre un service à nos lecteurs et nous espérons que cet excellent livre, quand son édition de 1868 sera épuisée, trouvera un continuateur, comme Nysten en a trouvé un. Car c'est le propre de certains livres de se survivre, comme une tradition, après la mort de leur auteur.

Traité thérapeutique et clinique d'hydrothérapie. De l'application de l'hydrothérapie au traitement des maladies chroniques dans les établissements publics et au domicile des malades. — Études de philosophie médicale et de pathologie générale ; par M. le docteur Louis Fleury, professeur agrégé de la Faculté de médecine et fondateur du premier établissement d'hydrothérapie scientifique, continué par son élève le docteur N. Pascal. — 4e édition, augmentée d'observations et de notes laissées par l'auteur, avec une notice nécrologique sur ce praticien célèbre ; par M. le docteur N. Pascal. — 1 gros volume grand in-8°, de plus de 1,200 pages, cartonné à l'anglaise. — Prix : 17 francs. — Chez M. Asselin, libraire-éditeur, place de l'École-de-Médecine, à Paris.

Premier mémoire sur la pulvérisation des engrais et sur les meilleurs moyens d'accroître la fertilité des terres ; par M. Menier, manufacturier, membre de la chambre de commerce de Paris, conseiller général de Seine-et-Marne. — 1 volume in-8°, de 204 pages, avec 4 cartes hors texte, en couleur. — En vente chez E. Plon et Comp., 10, rue Garancière, et chez G. Masson, place de l'École-de-Médecine, 17.

Préface. — Chapitre Ier. Sur les meilleures conditions d'action des matières fertilisantes. — Chapitre II. De l'influence de l'état de ténuité sur les propriétés des corps. — Chapitre III. Sur l'emploi des marnes et de la chaux. — Chapitre IV. De la pulvérisation des phosphates fossiles. — Chapitre V. Pulvérisation du feldspath et désagrégation des granits comme moyen de procurer de la potasse et de la silice aux plantes. — Chapitre VI. Statistique des matières fertilisantes nécessaires à l'agriculture. — Chapitre VII. Les cercles de la richesse agricole, ou détermination des surfaces productives de richesse qui doivent recevoir des engrais. — Chapitre VIII. Conclusion.

Cours de mécanique à l'usage des Écoles d'arts et métiers et de l'enseignement spécial des lycées ; par M. Pascal Dulos, professeur de mécanique à l'École d'arts et métiers et à l'École des sciences et des lettres d'Angers. — Première partie. 1 volume in-8°, de 406 pages. — Prix : 7 fr. 50. — Chez Gauthier-Villars, imprimeur-libraire et éditeur, quai des Grands-Augustins, 55.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

14767 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE. 577

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

403e Livraison. JUILLET. Année 1875.

SOMMAIRE.

Pages

Sur la fluorescéine et la phtaléine-orcine; par M. Emile Fischer...... 579

Comptes-rendus des mémoires publiés dans le Bulletin de la Société chimique de Berlin; par M. F. Reverdin........................ 597

Action de l'ammoniaque sur l'alizarine. — Sur l'oxyanthraquinone et l'alizarine. — Action de l'alcool méthylique sur le chlorhydrate d'ammoniaque. — Sur le méthylanthracène et quelques-uns de ses dérivés. — Sur le binitrocrésol............ 597

Sur l'analyse de l'anthracène brut; par MM. Georges-E. Davis et T.-H. Davis.. 602

Leçons sur la fabrication de la bière, considérée au point de vue chimique (suite et fin); par M. le docteur J. Graham.............................. 613

Analyse des vins; par M. le docteur Macagno.............................. 623

Recherche et dosage de l'alcool méthylique, en présence de l'alcool vinique; par MM. Alf. Riche et Charles Bardy.............................. 627

Le Phylloxera vastatrix et les documents officiels................ 630

De l'action des liquides alimentaires ou médicamenteux sur les vases en étain et les étamages contenant du plomb; par M. Fordos................ 634

Académie des sciences.. 638

SÉANCE DU 17 MAI. — Mort de M. Thuret, correspondant. Regrets de l'Académie. M. Le Verrier. — Sur les ferments chimiques et physiologiques; par M. A. Muntz. — Expériences et observations relatives à la fermentation visqueuse; par M. A. Baudrimont. — M. J. Martin-Saint-Ange. — M. P. Bouniceau. — Les précautions de M. de Fonvielle, quand on grimpe en ballon.. 638

SÉANCE DU 24 MAI. — Election de M. Bentham, comme correspondant. — Les allocutions de M. Fremy. — Sur la dissociation du violet de méthylaniline et sa séparation en deux couleurs, etc.; par M. V. Cornil. — Procédé opératoire nouveau de la cataracte; par M. de Wecker. — Sulfuration du cuivre et du fer dans la source thermale de Bourbon-l'Archambault. — Sur les migrations du Phylloxera du chêne. — Sur quelques réactions des sels de chrome; par M. Etard. — Sur une réaction du sulfure de carbone. Passage du sulfure de carbone à l'acide sulfocyanhydrique, etc. 638

SÉANCE DU 31 MAI. — M. Chevreul est désigné pour faire partie du Conseil supérieur des beaux-arts. — Altération de la Seine aux abords de Paris; par M. A. Gerardin. — Etude expérimentale sur le principe toxique du sang putréfié; par M. V. Fetz. — Sur la prétendue mer intérieure du *Sahara*; par M. Pomel. — Influence de la sécheresse sur les cryptogames; par M. E. Robert. — Sur l'emploi du xanthate de potasse contre le Phylloxera; par MM. Ph. Zœller et A. Grete. — Influence de l'humidité sur le Phylloxera. — Procédé contre les dévastations des larves, hanne-

Pages
tons, etc.; par M. F. Moll. — Sur la production de la fibrine du sang; par M. Gautier, etc., etc. 641
Séance du 7 Juin. — Des effets différents d'une même température sur une même espèce au Nord et au Midi; par M. A. de Candolle. — Recherches sur la polarisation rotatoire magnétique; par M. H. Becquerel. — Sur la dissociation du sulfocarbonate de potassium en présence des sels ammoniacaux; par M. Rommier. — Un insecticide auquel devait naturellement songer un pharmacien, ou emploi d'une eau savonneuse à base d'onguent mercuriel contre le Phylloxera, etc., etc. — Un nouvel hémiptère en voulant aussi à la vigne; par M. de Vibraye. — Analyse du charbon minéral de l'île Suderoë; par MM. Beghin et Ch. Mène. — Note de M. Emmanuel Liais, sur la parallaxe du soleil, etc., etc. 643
Séance du 14 Juin. — Les nouvelles planètes. — Les conséquences de la vieillesse; par M. Chevreul. — Mort de M. Le Besgue, correspondant de l'Académie. — Rapport de M. Fizeau, sur une nouvelle disposition à donner aux magasins à poudre. — Influence des forêts sur le climat; par M. Fautrat. — M. Maumené, etc., etc. 646
Séance du 21 Juin. — Séance publique annuelle. Distribution des prix. Liste des lauréats du concours de l'année 1874. 674
L'attraction et la répulsion par le rayonnement. Réponse de M. W. Crookes à M. Osborne Reynolds 649
Comptes-rendus des progrès chimiques; par M. Alfred Naquet 650
Notice sur deux nouveaux dérivés de l'acide phlorétique; par MM. W. Kœrner et P. Corbetta. — Recherches sur quelques dérivés du thymol naturel et du thymol synthétique. — Sur le nitrile paratoluique et quelques-uns de ses dérivés. — Expériences en vue d'obtenir un acide cymen-carbonique 650
Notice sur l'action antiseptique de l'acide salicylique; par M. W. Knop 665
Variétés 667
Oukase. — Couleurs d'aniline. — Distribution des prix de la Société d'encouragement. — M. Bæyer quitte Strasbourg. — Champ d'expériences de Vincennes 667
Publications nouvelles 669

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Librairie J. Baudry, rue des Saints-Pères, 15, à Paris.

Dictionnaire astronomique, ou Exposé par ordre alphabétique des principes fondamentaux et des lois générales de la mécanique universelle, avec leurs diverses applications aux calculs des phénomènes qui se produisent dans le domaine du monde physique.

Ouvrage renfermant de nombreuses tables et formules d'un usage très-commode pour le calcul des mouvements célestes et enrichi de plusieurs planches où sont figurés en grand nombre des dessins destinés à faciliter l'intelligence du texte; par M. A. Herpin, ancien professeur de mathématiques et de cosmographie, auteur de plusieurs ouvrages scientifiques. — 1 beau volume grand in-8° raisin, de 574 pages, avec figures et planches. — Prix : 12 francs.

Mémoire sur les étuves à farine, leur théorie et leur construction; par M. Ordinaire de Lacolonge, ancien élève de l'École polytechnique. — 1 vol. in-8°, de 83 pages, avec 1 planche. — Prix : 3 fr. 50.

Librairie Adrien Delahaye, place de l'École-de-Médecine.

Des propriétés physiologiques du bromure de camphre et de ses usages thérapeutiques; par M. le docteur Louis Pathault. — Brochure in-8°, de 45 pages. — Prix : 1 fr. 25.

SUR LA FLUORESCÉINE ET LA PHTALÉINE-ORCINE (1).

Thèse inaugurale, présentée à la Faculté de philosophie de l'Université de Strasbourg, pour l'obtention du titre de docteur (1874).

Par M. ÉMILE FISCHER, de Enskirchen (Prusse).

Les matières colorantes naturelles ont toujours vivement intéressé les chimistes dès l'enfance de la chimie organique. On a entrepris l'étude de ces substances soit dans un but industriel, soit dans un but purement scientifique, pour déterminer leur formation et leurs rapports avec l'organisme animal ou végétal.

Si les recherches des nombreux savants qui se sont occupés de ce sujet ont souvent abouti à des résultats incomplets, ceci provient de la nature complexe de ces composés et du développement insuffisant de la chimie organique.

Ce n'est guère que depuis l'épanouissement de nos connaissances sur la série aromatique que les rapports entre les matières colorantes et des composés déjà connus se sont accrus par le fait qu'on a pu, par des réactions appropriées, décomposer les matières colorantes en substances dont la constitution était déterminée.

La découverte des couleurs d'aniline et leur application industrielle a absorbé pendant longtemps les principales forces de la chimie des matières colorantes, tandis que les matières colorantes naturelles étaient laissées à l'arrière-plan. Mais les progrès si rapides et si brillants accomplis dans cette branche soit par l'industrie, soit par la science, ont de nouveau attiré l'attention des chimistes sur les matières colorantes naturelles.

Les résultats obtenus par la voie analytique ont engagé à pénétrer plus avant dans l'étude de ces composés et à chercher à les reproduire synthétiquement.

Grâce à la synthèse de l'indigo (2) et de l'alizarine (3), le problème de la production artificielle des matières colorantes naturelles était résolu, et on put espérer alors pouvoir reproduire également la grande classe des matières colorantes contenues dans les bois de teinture qui trouvent un si grand emploi dans l'industrie.

Le premier et le plus important progrès dans ce sens a été réalisé depuis par la découverte des matières colorantes dérivées des phénols, découverte due à M. le professeur Bæyer (4).

La réaction particulière qui donne naissance à ces nouvelles matières colorantes a été observée pour la première fois dans la formation de la galléine, composé qui s'obtient par l'action de l'acide phtalique anhydre sur l'acide pyrogallique. On a trouvé ensuite que cette réaction pouvait s'appliquer non-seulement à tous les phénols, mais encore à un grand nombre d'acides de la série aromatique et de la série grasse.

Elle consiste simplement dans une condensation produite par une élimination d'eau qui détermine la réunion de plusieurs phénols par l'intermédiaire d'un radical de l'acide employé. Cette réaction conduit à la synthèse d'un grand nombre de composés intéressants par les rapports qui les unissent à une grande classe de matières colorantes naturelles. Les composés obtenus par cette réaction sont les uns des matières colorantes, les autres des combinaisons qui se transforment par l'action de l'acide sulfurique ou d'autres réactifs en matières colorantes.

On a remarqué que les bois de teinture les mieux étudiés jusqu'à présent donnaient, soit par la fusion avec la potasse, soit par distillation sèche, soit par l'action de l'acide nitrique, des phénols dont ils devaient dériver ; d'autre part, la réaction dont il vient d'être parlé est

(1) Traduit de l'allemand, pour le *Moniteur scientifique*, par M. REVERDIN.
(2) Emmerling et C. Engler, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. III, p. 885.
(3) C. Græbe et C. Liebermann, *idem*, t. II, 14, p. 332.
(4) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 457, 555, 658.

très-simple et appropriée aux conditions de l'organisme végétal, en sorte qu'une formation analogue de la matière colorante dans les végétaux est fort probable et qu'on ne peut nier le rapport étroit qui existe entre ces matières colorantes et celles qui dérivent des phénols.

Le moment n'est donc pas éloigné où l'on aura reproduit par la synthèse les différentes matières colorantes végétales, et cette synthèse ne présentera aucune difficulté lorsqu'on aura déterminé par l'analyse les générateurs de ces combinaisons. La difficulté principale consiste à déterminer quel est le composé qui permet la réunion des phénols entre eux, ce qui n'a été constaté jusqu'à présent pour aucune matière colorante.

Il paraît donc utile d'étudier les matières colorantes des phénols et leurs rapports avec les matières colorantes naturelles, de manière à déterminer la nature de ces dernières et à arriver ainsi à leur synthèse.

C'est dans ce but que nous avons choisi comme sujet de cette thèse, et sur la proposition de M. le professeur Bæyer, les phtaléines qui prennent naissance par l'action de l'acide phtalique anhydre sur les phénols, et, en particulier, la phtaléine-résorcine et la phtaléine-orcine. Ces deux combinaisons sont caractérisées par leur stabilité et leur cristallisabilité supérieures à celles des autres composés de ce groupe.

Fluorescéine ou *phtaléine-résorcine.* — Cette substance, qui a déjà été décrite par M. le professeur Bæyer (1), s'obtient en chauffant à 195 degrés de la résorcine avec de l'acide phtalique anhydre.

On sait que la formation des autres phtaléines, du phénol, de l'hydroquinone, etc., est facilitée par l'emploi des déshydratants et de l'acide sulfurique concentré, en particulier; aussi a-t-il paru intéressant de répéter cette expérience avec la fluorescéine.

Dans une première expérience, on a chauffé à 130 degrés 2 molécules de résorcine et 1 molécule d'acide phtalique avec un poids égal d'acide sulfurique concentré. Dans ce cas, la réaction est violente : il se produit de l'acide sulfureux et le produit de la réaction est mélangé à une assez grande quantité de produits oxydés. On a fait alors une nouvelle expérience en ne dépassant pas la température de 100 degrés. Les mêmes quantités de résorcine, d'acide phtalique et d'acide sulfurique furent chauffées au bain-marie.

Aussitôt que la masse entre en fusion, la réaction commence, ce qu'on peut reconnaître facilement, grâce à l'apparition d'une coloration rouge foncé. Après cinq à six heures de chauffe, la masse s'épaissit et la réaction peut être considérée comme terminée. On lave le produit, qui est devenu solide par le refroidissement, avec de l'eau froide pour le débarrasser de l'excès de résorcine et d'acide sulfurique, puis on fait cristalliser dans de l'alcool méthylique. Si l'on emploie de l'eau chaude pour le lavage, la substance paraît se résinifier.

La solution alcoolique abandonne par l'évaporation lente des cristaux prismatiques réunis en forme d'étoiles et possédant une couleur rouge jaune. On crut au premier abord que cette substance était de la fluorescéine pure ; mais comme elle ne présentait pas les caractères attribués à cette combinaison et que l'analyse élémentaire donnait des résultats incompréhensibles, on la soumit à une analyse qualitative, grâce à laquelle on décela la présence du soufre dans la matière supposée pure ; puis on trouva que ce composé n'était autre qu'une combinaison de l'acide sulfurique avec la fluorescéine. La formation de cette substance, qui rend difficile la préparation de la fluorescéine à l'état de pureté, fit rejeter la méthode qui vient d'être décrite, et on procéda dès lors d'après la méthode suivante :

On chauffe au bain d'huile, à 195-200 degrés, 1 molécule d'acide phtalique anhydre fraîchement fondu avec 2 molécules de résorcine distillée. La réaction commence, au bout d'une demi-heure, par le boursouflement de la masse et un dégagement de vapeurs d'eau. On continue à chauffer jusqu'à ce que le dégagement de gaz cesse et que la masse devienne complétement solide, ce qui arrive pour de petites quantités au bout de deux à trois heures ; pour des quantités telles que 100 grammes, au bout de six à huit heures.

On broie le produit de fusion rouge foncé et on le fait cuire pendant longtemps avec de l'eau pour enlever l'acide phtalique et la résorcine en excès. Le produit, filtré et séché, se

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 558, 662.

présente suivant sa pureté sous la forme d'une poudre couleur brique ou rouge foncé. Quand on opère sur de petites quantités, on obtient un produit moins coloré et plus pur. Il est avantageux de n'opérer chaque fois que sur 10 à 20 grammes de matière.

On dissout le produit de la réaction dans de l'alcool méthylique, et la solution abandonne bientôt la fluorescéine sous forme de cristaux prismatiques de couleur jaune pâle. Si l'on emploie des solutions concentrées dans l'alcool méthylique ou éthylique, la fluorescéine se sépare sous forme de croûtes rouge foncé ou de poudre grenue. On n'arrive pas par simple cristallisation à purifier complétement la substance, il faut pour cela la transformer en combinaison acétylée. Ce dernier composé est facile à purifier, grâce à sa remarquable cristallisabilité. D'un autre côté, comme il se décompose sous l'influence des alcalis en ses générateurs, rien n'est plus facile que d'obtenir par ce moyen la fluorescéine à l'état pur. On fait bouillir la combinaison acétylée avec une solution alcoolique de potasse jusqu'à dissolution complète, on acidule la solution alcaline avec de l'acide acétique et la fluorescéine se précipite sous forme de flocons jaunes. Le précipité filtré, lavé avec soin avec de l'eau, cristallisé dans l'alcool et séché à 130 degrés, donna à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr}.226$ de la substance à analyser ont donné 0.5968 d'acide carbonique et 0.0774 d'eau.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{12}O^5$.
C =	72.02 pour 100.	72.29 pour 100.
H =	3.81 —	3.61 —

Cette analyse confirme complétement la formule de la fluorescéine établie précédemment par M. le professeur Bæyer.

La fluorescéine prend donc naissance d'une manière analogue à son isomère la phtaléine-hydroquinone, préparée par M. Grimm (1), c'est-à-dire par la réunion de 2 molécules de résorcine avec 1 molécule d'acide phtalique, grâce à l'élimination de 2 molécules d'eau et en vertu de l'équation suivante :

$$C^8H^4O^3 + 2C^6H^6O^2 = C^{20}H^{12}O^5 + 2H^2O.$$

Cette réaction peut s'expliquer d'après les faits connus jusqu'ici de la manière suivante : l'atome d'oxygène, lié dans l'acide phtalique aux 2 atomes de carbone, se combine avec 2 atomes d'hydrogène provenant chacun du noyau benzolique de la résorcine, pour former 1 molécule d'eau, tandis qu'en même temps deux des quatre groupes hydroxyles (OH) contenus dans les 2 molécules de résorcine abandonnent 1 molécule d'eau pour se transformer en anhydrides. La constitution de la fluorescéine pourrait être exprimée par la formule de structure :

$$C^6H^4\left\{\begin{array}{l} CO - C^6H^3(OH) \\ \qquad\qquad > O \\ CO - C^6H^3(OH) \end{array}\right. .$$

Cette hypothèse est complétement justifiée par l'étude des dérivés de la fluorescéine.

La fluorescéine se présente, à l'état sec, sous forme d'une poudre cristalline rouge écarlate.

On ne peut ni la distiller, ni la fondre sans décomposition.

Lorsqu'on la chauffe, elle ne subit pas de transformation jusqu'à 280 degrés ; au-dessus de 290 degrés, elle commence à brunir et se décompose finalement en totalité avec dégagement d'eau et d'une petite quantité de vapeurs aromatiques, tandis que la plus grande partie reste à l'état de charbon brillant.

La fluorescéine est difficilement soluble dans la plupart des dissolvants ; elle est insoluble dans l'eau froide, un peu dans l'eau chaude ; l'addition d'un acide augmente sa solubilité. Les meilleurs dissolvants sont l'alcool, l'esprit de bois, et, en particulier, l'acétone, où elle se dissout à chaud en assez grande quantité ; la solution dans l'acétone l'abandonne par le repos sous forme de croûtes rouges. Elle cristallise dans l'esprit de bois sous forme de prismes réunis en étoiles. L'éther, la benzine, le toluène et le chloroforme la dissolvent à peine.

La fluorescéine forme, avec les alcalis et l'ammoniaque, des combinaisons très-solubles

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 506.

dans l'eau et l'alcool, avec une couleur rouge foncé, et un peu moins solubles dans les alcalis concentrés. Ces solutions étendues, et en particulier la solution ammoniacale, sont caractérisées par une fluorescence verte remarquable et si intense qu'on peut par ce moyen déceler la plus petite trace de fluorescéine, ce qui fait de la transformation de la résorcine en fluorescéine le moyen le plus certain et le plus commode de reconnaître la première. Il suffit, en effet, pour déceler la résorcine, de chauffer une petite quantité de la substance séchée à analyser avec un peu d'acide phtalique anhydre et d'acide sulfurique concentré, à une température de 130 degrés et pendant quelques minutes. On étend le produit de la réaction avec de l'eau, on neutralise avec de l'ammoniaque, et la fluorescéine se manifeste immédiatement si la substance contient de la résorcine. C'est à peine si la présence des autres phénols (phénol, hydroquinone, orcine, acide pyrogallique, naphtol), dont la réaction avec l'acide phtalique a été étudiée jusqu'à présent, a quelque influence sur cette détermination.

Lorsqu'on a à faire à de grandes quantités de résorcine, on peut simplement chauffer avec de l'acide sulfurique, car la plupart des phtaléines des autres phénols ne présentent pas de fluorescence, ou du moins à un degré bien moindre.

Lorsqu'on a, au contraire, à déceler la présence de traces de résorcine, on la transformera de préférence en fluorescéine en chauffant la substance à analyser avec l'acide phtalique anhydre à 195 degrés.

La formation des autres phtaléines, à l'exception de la galléine, n'a pas lieu à cette température sans le concours de l'acide sulfurique, en sorte qu'on obtient, en étendant le produit de la réaction avec de l'eau et de l'ammoniaque, une solution parfaitement claire, dans laquelle la fluorescence indique d'une manière certaine la présence de la résorcine. Quelques recherches ont prouvé que, dans un mélange de 1 partie de résorcine et 100 parties de phénol ou $0^{gr}.1$ orcine, on peut encore déceler la présence de la résorcine en chauffant, comme il vient d'être indiqué, pendant une demi-heure.

On a cherché sans succès à isoler les combinaisons de la fluorescéine avec les alcalis. Une solution de fluorescéine dans le carbonate de potasse, évaporée à siccité et reprise avec de l'alcool absolu, puis évaporée sur l'acide sulfurique, donne un résidu amorphe et rouge foncé qui contient de la potasse, mais qui n'a pas pu être suffisamment purifié pour faire une analyse.

ACTION DE DIVERS RÉACTIFS SUR LA FLUORESCÉINE.

On peut dire d'une manière générale que la fluorescéine est une combinaison très-stable. Elle n'est pas attaquée, même à chaud, par des oxydants peu énergiques, l'acide nitrique étendu et le ferricyanure de potassium.

L'acide nitrique concentré ne l'attaque pas à froid, mais l'acide fumant décompose lentement la fluorescéine en produisant un dégagement de chaleur et donne des produits qui seront décrits plus loin.

Le chlore n'agit pas sur la fluorescéine sèche; elle est, par contre, rapidement attaquée lorsqu'elle se trouve en solution alcaline; il se sépare un précipité jaune, floconneux, qui se dissout dans les alcalis avec une couleur jaune-rouge, mais sans fluorescence.

Ce composé est facilement soluble dans l'alcool et l'acétone; on n'a pas pu l'obtenir à l'état cristallisé.

L'acide iodhydrique fumant est sans action, même à 250 degrés, sur la fluorescéine, ainsi que le chlorure de phosphore (PCl^3) à l'ébullition.

La potasse caustique décompose la fluorescéine à une température très-élevée.

La fluorescéine est très-facilement transformée par les agents réducteurs lorsqu'elle se trouve en solution alcaline. Sa solution dans la soude caustique étendue est réduite par la poudre de zinc lentement à froid, rapidement à chaud, ce qui donne lieu à la décoloration. Le corps qui prend naissance dans ces circonstances est évidemment analogue aux phtalines des autres phénols, mais il est beaucoup moins stable que ces dernières. Lorsqu'on laisse à l'air la solution décolorée, elle reprend bientôt sa couleur par le fait de l'oxydation en fluorescéine. Ce phénomène se produit instantanément. Si l'on acidule la dissolution, il se dégage

des gaz et il se précipite des flocons jaunes de fluorescéine. Aussi n'est-il pas possible d'isoler le produit de la réduction.

Fluorescéine diacétylée. — On devait constater le nombre des groupes OH contenus dans la fluorescéine, de manière à justifier la formule de constitution qui a été donnée plus haut. C'est dans ce but qu'on a préparé la combinaison acétylée. On l'obtient le plus facilement par l'action de l'acide acétique anhydre. On chauffe dans un ballon muni d'un réfrigérant et à 140 degrés de la fluorescéine (produit brut) avec 3 à 4 fois son poids d'acide acétique anhydre et de manière à maintenir constamment le mélange en ébullition.

Aussitôt que le tout est dissous et qu'une petite quantité du liquide additionné d'alcool laisse déposer des cristaux jaunes, insolubles dans l'ammoniaque, la réaction peut être considérée comme terminée.

On fait couler le contenu du ballon dans une capsule et on y ajoute de l'alcool en excès, de manière à transformer l'acide acétique resté libre en éther acétique.

La combinaison acétylée se sépare au bout de peu de temps sous forme de feuilles jaunes. Au bout d'un jour, le composé pur est presque entièrement cristallisé, tandis qu'une grande partie des impuretés est retenue en dissolution. On filtre, on reprend le résidu plusieurs fois avec de l'alcool et on le fait cristalliser dans l'acétone.

La combinaison acétylée doit être dissoute à chaud dans de l'acétone sèche; la solution, évaporée jusqu'à un très-petit volume, donne, en répétant plusieurs fois la même opération, des cristaux incolores fondant à 130 degrés. Ces cristaux, soumis à l'analyse, ont donné les résultats suivants :

$0^{gr}.2825$ de la substance donnent $0^{gr}.7157$ CO^2 et $0^{gr}.0986$ H^2O.

		Trouvé.	Calculé pour $C^{24}H^{16}O^7$.
		—	—
C	=	69.09 pour 100.	69.2 pour 100.
H	=	3.88 —	3.87 —

Il est donc entré dans cette combinaison deux groupes acétyles à la place de 2 atomes d'hydrogène, et comme la substance est insoluble dans les alcalis, ceci prouve que la fluorescéine renferme deux groupes hydroxyles (OH).

La fluorescéine diacétylée est difficilement soluble dans l'alcool et l'esprit de bois, elle cristallise de la solution chaude en aiguilles fines et blanches; elle est facilement soluble dans l'acétone chaude, insoluble dans l'éther, la benzine et le chloroforme.

Les alcalis décomposent la diacétyl-fluorescéine facilement à chaud et en solution alcoolique, plus lentement en solution aqueuse. Il se forme de nouveau de l'acide acétique et de la fluorescéine qu'on peut dissoudre dans les alcalis, puis précipiter par l'acide acétique; on l'obtient ainsi très-facilement à l'état pur.

La même décomposition peut être opérée déjà à froid au moyen de l'acide sulfurique concentré, et, à chaud, au moyen de l'acide chlorhydrique concentré ou de l'acide nitrique.

La fluorescéine-diacétylée fond à 200 degres (non corrigé) et se carbonise à une température plus élevée.

Fluorescéine-dibenzoylée. — Le chlorure d'acétyle n'agit pas d'une manière aussi nette sur la fluorescéine que l'acide acétique anhydre; il se forme des produits résineux. Dans le but de s'assurer si cette réaction pouvait être généralisée aux autres chlorures à radicaux acides, on fit agir le chlorure de benzoyle sur la fluorescéine. La réaction, dans ce cas, se fait en deux phases.

Lorsqu'on chauffe la fluorescéine à 100-110 degrés avec quatre fois son poids de chlorure de benzoyle, il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique et la masse se dissout.

La solution rouge-brune se prend par le refroidissement et devient jaune lorsqu'on la lave à l'eau.

Ce composé cristallisant dans les dissolvants avec une couleur jaune, tandis que la combinaison acétylée est complétement incolore, on supposa qu'il se formait un produit intermédiaire et que le composé ainsi obtenu n'était pas pur.

Dans une seconde expérience, on a chauffé jusqu'à 140 degrés. Au bout d'une heure, la réaction étant terminée, on fit bouillir la masse brun foncé avec de l'eau, de manière à enlever l'excès de chlorure de benzoyle et l'acide benzoïque formé.

On obtint ainsi une poudre cristalline grise qui fut purifiée, comme la combinaison diacétylée, par ébullition avec de l'alcool, puis par cristallisation dans l'acétone. Les cristaux incolores, séchés à 130 degrés, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr.2288 de la substance donnèrent 0gr.632 C^2O et 0gr.0764 H^2O.

	Trouvé.	Calculé pour la formule $C^{20}H^{10}O^5(C^6H^5CO)^2$.
C =	75.33 pour 100.	75.4 pour 100.
H =	3.71 —	3.73 —

Il entre donc dans cette combinaison deux radicaux acides à la place des deux groupes hydroxyles de la fluorescéine.

La fluorescéine-dibenzoylée se comporte exactement comme la combinaison diacétylée. Elle est difficilement soluble dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther ; facilement soluble dans l'acétone chaude. Elle est décomposée par les alcalis à l'ébullition, ainsi que par l'acide sulfurique concentré.

Elle fond à 215 degrés (non corrigé) et se carbonise à une température plus élevée.

Les atomes d'hydrogène des hydroxyles de la fluorescéine peuvent être remplacés par des radicaux alcooliques de la même manière que par les radicaux acides.

On obtient ces combinaisons en chauffant dans des tubes fermés, à 100-110 degrés, 1 molécule de fluorescéine avec 2 molécules de potasse (une plus grande quantité de potasse est nuisible) et la quantité correspondante d'iodure de méthyle, d'éthyle ou d'amyle. Ces composés sont fort peu stables ; les alcalis et les acides les décomposent déjà à froid. Ils sont facilement solubles dans l'alcool, l'acétone et l'esprit de bois, mais cristallisent difficilement.

La combinaison méthylique peut s'obtenir sous forme d'aiguilles jaunes et soyeuses par l'évaporation lente de la solution alcoolique.

On n'a pu obtenir jusqu'à présent aucun de ces composés à l'état pur.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LA FLUORESCÉINE.

L'acide sulfurique concentré dissout la fluorescéine lentement à froid et rapidement à une température modérée; la solution prend une coloration rouge foncé. Lorsqu'on y ajoute de l'eau, il se précipite des flocons jaunes de fluorescéine non transformée et d'une combinaison de la fluorescéine avec l'acide sulfurique. Nous avons parlé précédemment de cette combinaison, qu'on obtient à l'état cristallisé lorsqu'on essaye de préparer la fluorescéine avec l'acide sulfurique.

Lorsqu'on dissout le produit de la réaction après l'avoir lavé à l'eau froide dans de l'esprit de bois, et qu'on laisse la solution s'évaporer lentement, il se dépose des cristaux prismatiques possédant la même couleur que le chromate de potasse. Ces cristaux sont peu stables; on peut les conserver dans une atmosphère sèche; mais, maintenus à l'humidité, ils s'emparent rapidement de l'eau et se ternissent. Des cristallisations répétées dans l'esprit de bois les décomposent également. On n'en obtient plus qu'une petite quantité à l'état cristallisé, et, si l'évaporation est trop active, ils se déposent sous forme d'une masse brune et résineuse.

Cette combinaison, cristallisée deux fois et séchée à 130 degrés, donne à l'analyse les résultats suivants :

0gr.3847 de la substance donnent 0gr.2209 $BaSO^4$.

	Trouvé.	Calculé pour la formule $C^{20}H^{12}O^5 + SO^3$.
S =	7.88 pour 100.	7.77 pour 100.

Ce composé serait donc un acide monosulfurique de la fluorescéine. Cependant, la manière dont se comporte ce corps est complétement contraire à cette hypothèse.

Cet acide est déjà décomposé en partie par l'eau froide et plus facilement encore lorsqu'on chauffe la fluorescéine avec l'acide sulfurique ; les alcalis le décomposent instantanément.

Aucun acide monosulfurique de la série aromatique ne possède une pareille instabilité.

On peut faire d'autres hypothèses sur la constitution de ce composé.

L'acide sulfurique pourrait former avec un des groupes hydroxyles de la fluorescéine, et, par élimination d'eau, un éther sulfurique, ou l'acide sulfurique anhydre pourrait s'unir aux groupes CO du résidu phtalique. On connaît une analogie à ce dernier cas.

M. H.-J. Grabowski (1) a décrit un composé qui s'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur le chloral. 2 molécules de chloral se combinent à 1 molécule H^2SO^4, avec élimination d'une molécule H^2O, pour donner un composé cristallisé aussi instable que la combinaison de l'acide sulfurique avec la fluorescéine. Le composé qui prendrait naissance par la réunion de SO^3 aux deux groupes CO serait analogue à celui de M. Grabowski.

Cependant, l'action de l'acide acétique anhydre sur la combinaison en question parle en faveur de la première hypothèse.

Lorsqu'on chauffe la combinaison sulfurique à 140 degrés avec de l'acide sulfurique anhydre, il y a élimination d'acide sulfurique et il se forme la combinaison acétylée possédant exactement les mêmes caractères que celle obtenue au moyen de la fluorescéine (point de fusion : 200 degrés, etc.).

Si l'on chauffe 10 degrés plus haut, on n'obtient aucune trace de combinaison acétylée ; il se passe probablement une réaction inverse, en sorte que l'acide acétique est de nouveau éliminé par l'acide sulfurique.

Ce composé n'a pas pu malheureusement être étudié plus à fond, car il est très-difficile de l'obtenir cristallisé. Sa constitution doit beaucoup se rapprocher de celle du composé obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur la phtaléine-orcine dont il sera parlé dans la suite.

L'acide monosulfurique ne paraît pas se décomposer par la chaleur, on peut le sécher à 130 degrés ; il fond à 140-150 degrés sans subir de transformation.

La fluorescéine se décompose à une température assez élevée, lorsqu'on la chauffe avec de l'acide sulfurique concentré. Elle peut même être chauffée à la température d'ébullition de l'acide et pendant peu de temps sans paraître se décomposer. Si on maintient cette température plus longtemps, il se précipite par addition d'eau des flocons rouge brun qui deviennent presque noirs par la dessiccation. Ce composé se dissout dans les alcalis étendus avec une belle couleur vert-bleu ; il se dissout facilement dans l'eau avec une couleur rouge, qui devient rouge-violet éclatant en étendant la dissolution.

La solution alcaline est facilement réduite à froid par la poudre de zinc et la dissolution prend une couleur rouge ; les acides y précipitent des flocons jaunes qui sont aussi peu stables que le produit de réduction de la fluorescéine. Ce composé se carbonise sans transformation apparente. Il ne donne avec la baryte aucune laque, qu'il se trouve soit en solution alcaline, soit en solution aqueuse.

ACTION DU CHLORURE DE PHOSPHORE (PCl^5) SUR LA FLUORESCÉINE.

On sait que, dans les alcools de la série grasse, on peut facilement remplacer le groupe hydroxyle, lié à l'atome de carbone par 1 atome de chlore, par l'action des chlorures de phosphore PCl^3 et PCl^5. Cette substitution présente pour les phénols de grandes difficultés, par le fait qu'il se forme dans la réaction de l'éther phosphorique. Le phénol traité par PCl^5 donne une très-petite quantité de chlorure de benzol et beaucoup de phosphate de phénol.

Cette réaction a été peu étudiée jusqu'à présent pour les dérivés bihydroxylés de la benzine. Cependant, quelques recherches avec la résorcine ont permis de constater qu'il se formait surtout la combinaison phosphorique. Cependant, l'entrée de groupes électro-négatifs a une influence sur la manière dont se comportent les groupes hydroxyles ; c'est ainsi que l'acide picrique, par exemple, peut facilement être transformé par l'action de PCl^5 en chlorure de picryle sans formation de produits secondaires.

On pouvait donc supposer, d'après ce qui vient d'être dit, que l'entrée des groupes CO dans la molécule de la résorcine, ainsi que la transformation de deux hydroxyles en anhydride,

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 225 et 1070.

faciliterait la substitution par le chlore des hydroxyles restés intacts dans la fluorescéine. Les recherches suivantes justifient cette hypothèse.

On a soigneusement mélangé 1 molécule de fluorescéine avec 2 molécules de PCl^5. Ce mélange, chauffé à 70 degrés, entre déjà en réaction avec dégagement d'acide chlorhydrique. Pour terminer la réaction, il est bon de chauffer pendant une ou deux heures, à 100 degrés, aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. La masse, rouge-brune, abandonne à l'eau bouillante toutes les combinaisons phosphoriques.

On enlève encore une petite quantité de fluorescéine non transformée en faisant digérer le produit de la réaction avec de la soude caustique étendue et filtrant. Le produit gris-blanc qu'on obtient après ces traitements est en grande partie la combinaison désirée.

On le fait bouillir plusieurs fois avec de l'alcool pour enlever les produits secondaires qui se dissolvent avec une couleur rouge foncé, puis on fait cristalliser dans le toluène. On dissout le produit dans du toluène bouillant et on y ajoute 1 à 2 fois son volume d'alcool, qui détermine la précipitation de la substance et retient les impuretés en dissolution.

En répétant plusieurs fois cette opération, on finit par obtenir des cristaux complétement incolores.

Ces cristaux, séchés à 130 degrés, donnent à l'analyse les résultats suivants, qui leur font assigner la formule $C^{20}H^{10}O^3Cl^2$.

0gr.51 de la substance donnent 0gr.3983 de chlorure d'argent.
0gr.3214 donnent 0gr.7659 CO^2 et 0gr.0839 H^2O.

		Trouvé.	Calculé.
Cl	=	19.32 pour 100.	19.24 pour 100.
C	=	64.99 —	65.04 —
H	=	2.9 —	2.71 —

Les deux groupes hydroxyles de la fluorescéine ont donc été remplacés par 2 atomes de chlore, en sorte qu'on peut admettre pour ce composé une formule de constitution correspondante au dichlorphtaléine-phénol-anhydride :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CO - C^6H^3Cl \\ \quad\quad\quad\; O \\ CO - C^6H^3Cl \end{array} \right.$$

Les propriétés de ce composé concordent tout à fait avec cette formule.

Son insolubilité dans les alcalis prouve qu'il ne contient plus de groupes hydroxyles. Sa transformation en fluorescéine, dont il sera parlé plus loin, prouve que celle-ci n'a pas été soumise à une décomposition profonde.

Ce composé est insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, l'acide acétique, et cristallise de ses solutions en prismes microscopiques. Il se dissout facilement à l'ébullition dans la benzine, le toluène et le chloroforme, et cristallise de ces solutions en petits prismes souvent réunis en mamelons. Il fond à 252 degrés (non corrigé) et se prend par le refroidissement en cristaux. Une température plus élevée le décompose.

On fit plusieurs recherches dans le but de caractériser les 2 atomes de chlore entrés dans la combinaison; on chercha à les remplacer de nouveau par les groupes hydroxyles. La liaison des atomes de chlore est très-forte, comme dans tous les cas où cet élément est uni au noyau benzolique; mais elle n'est cependant pas aussi forte que dans le chlorure de benzol et le chlorure de phénol, probablement par le fait de la présence du résidu phtalique.

Le composé en question n'est attaquable ni par la potasse en solution alcoolique, ni par la potasse en solution aqueuse; la potasse fondante ne le décompose même pas, ou, si elle le décompose, c'est à une température telle que la transformation est assez profonde pour déterminer l'élimination de l'acide phtalique; on ne put découvrir dans le résidu aucune trace de fluorescéine. On arrive au résultat désiré en employant du lait de chaux sous pression. Le composé fut chauffé pendant plusieurs heures dans un tube fermé, à 230 degrés, et avec de la chaux en excès et un peu d'eau. Tout le produit s'est transformé en fluorescéine; au-dessous de 200 degrés, la chaux est sans action. On peut arriver à peu près au même résultat en

fondant le composé avec de l'hydrate de chaux ou de baryte; mais la température est difficile à régulariser.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid le dichlorphtaléine-phénol-anhydride avec une couleur rouge-jaune; la dissolution se fait plus rapidement à chaud. Si l'on chauffe à l'ébullition, il y a décomposition et l'eau précipite des flocons rouge brun qui se dissolvent dans l'éther avec une couleur vineuse.

L'acide nitrique concentré n'attaque pas ce composé à froid, il s'y dissout lentement à l'aide de la chaleur avec une couleur jaune.

Le refroidissement de la solution détermine la précipitation de cristaux dont le point de fusion montre qu'on obtient ainsi un produit transformé.

La facilité avec laquelle on peut remplacer les groupes hydroxyles de la fluorescéine par des atomes de chlore fit supposer qu'on pourrait aussi, par une action plus longue de PCl^5, remplacer par du chlore l'atome d'oxygène lié au carbone et provenant des deux autres hydroxyles de la résorcine.

On devrait obtenir ainsi la phtaléine-dichlorbenzine, qui, par réduction, donnerait le composé :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CO - C^6H^5 \\ CO - C^6H^5 \end{array} \right. ,$$

générateur de toutes les phtaléines.

Les recherches dans ce but sont restées sans résultat.

Lorsqu'on chauffe la fluorescéine avec un excès de PCl^5, à 145 degrés, on obtient un produit renfermant une grande quantité de dichlorphtaléine-phénol anhydre et un corps plus riche en chlore. L'analyse de ce produit a donné 23.5 pour 100 Cl, tandis que la formule $C^{20}H^{10}O^2Cl^4$ en demande 33.2 pour 100. On ne put pas isoler ce composé, qui paraît être un produit de substitution provoqué par la dissociation de PCl^5.

On chauffa alors le dichlorphtaléine-phénol anhydre pendant plusieurs heures, à 180 degrés, avec un excès de PCl^5 et du PCl^3 pour empêcher la dissociation, sans obtenir un meilleur résultat; le produit ne contenait que 21.7 pour 100 Cl.

On essaya encore de remplacer l'atome d'hydrogène par l'hydroxyle en faisant agir HI sur la fluorescéine, mais ce fut en vain. La liaison de l'atome d'oxygène au carbone paraît si solide et si importante pour l'organisation de la molécule, que sa séparation est toujours suivie d'une décomposition complète, comme c'est le cas, par exemple, lorsqu'on emploie de la potasse fondante.

D'un autre côté, la stabilité de la fluorescéine et de ses dérivés parle en faveur de la place attribuée à l'oxygène dans la formule de constitution de la fluorescéine, qui la représente d'un côté de la molécule comme anhydride phénique. La fluorescéine présente ainsi une analogie complète avec le seul anhydride d'un phénol connu jusqu'à présent, avec l'éther diphényle décrit par M. C. Græbe.

Ce composé est remarquable par sa stabilité envers les agents réducteurs et oxydants.

RÉDUCTION DU DICHLORPHTALÉINE-PHÉNOL ANHYDRE.

On a traité ce composé, en solution alcoolique étendue, par l'amalgame de sodium, dans le but de remplacer le chlore par de l'hydrogène.

L'action est très-lente, grâce à l'insolubilité de la substance. Après quelque temps, le liquide contient une petite quantité d'un composé soluble dans les alcalis, renfermant encore du chlore, et qui est probablement identique au composé obtenu par l'action de HI et dont il sera parlé plus loin. Le chlore ne peut pas être éliminé par HI fumant, même à une température de 180 à 200 degrés; à une température plus élevée, la masse se résinifie.

L'acide iodhydrique agit comme réducteur dans un autre sens : il se forme un corps soluble dans les alcalis par addition de 2 atomes d'hydrogène. Pour obtenir ce composé, il suffit de chauffer dans un tube fermé le dichlorphtaléine-phénol anhydre pendant cinq à six heures et à 150 degrés avec un excès d'acide iodhydrique fumant. On fait bouillir le produit de la réaction plusieurs fois avec de l'eau pour chasser l'acide iodhydrique et on purifie la masse grise obtenue par cristallisation dans l'alcool.

L'analyse de la substance, séchée à 120 degrés, a conduit à la formule $C^{20}H^{12}O^{3}Cl^{2}$.

0gr,3626 de la substance donnent 0gr,8577 CO^{2} et 0gr,1111 $H^{2}O$.

	Trouvé.	Calculé.
C =	64.71 pour 100.	64.69 pour 100.
H =	3.4 —	3.23 —

Ce corps est facilement soluble dans les alcalis aqueux et étendus; il est insoluble dans les alcalis concentrés. Cette solubilité prouve la présence de groupes OH; leur nombre n'a pas pu être déterminé jusqu'à présent.

La formation de ce composé peut s'expliquer de deux manières.

On peut supposer que l'atome d'oxygène, uni par ses deux atomicités aux deux résidus de résorcine, est détaché d'un de ces résidus et réduit en groupe hydroxyle; cette hypothèse n'est guère admissible, vu la stabilité qu'offre la fluorescéine en présence de l'acide iodhydrique.

On peut supposer encore que la réduction se manifeste sur les groupes CO de la manière suivante :

$$C^{6}H^{4}\left\{\begin{array}{l} CO - C^{6}H^{3}Cl \\ \qquad\quad O \\ CO - C^{6}H^{3}Cl \end{array}\right. + H^{2} = C^{6}H^{4}\left\{\begin{array}{l} C.OH - C^{6}H^{3}Cl \\ | \qquad\qquad O \\ C.OH - C^{6}H^{3}Cl \end{array}\right. .$$

Cette dernière hypothèse trouve un appui dans la constitution de la phtaline-orcine décrite plus bas, dans laquelle la réduction des groupes CO a été constatée.

Le composé obtenu peut donc être considéré comme un dérivé de la fluorescine, connue seulement en solution alcaline, et peut être désigné par la dénomination de dichlorphtaline-phénol anhydre.

Cette combinaison se dissout facilement dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique bouillant, et cristallise de ses solutions en petites feuilles rhomboédriques.

Elle fond à 229-230 degrés et se décompose à une température plus élevée.

On a chauffé le dichlorphtaline-phénol anhydre avec de l'acide acétique anhydre pour déterminer le nombre des groupes hydroxyles.

L'acide acétique ne paraît pas réagir, ou, tout au moins, ne former qu'une combinaison très-instable. Le produit de la réaction, précipité par l'eau et cristallisé dans l'alcool, possédait le même point de fusion que la substance employée. Par contre, on obtient, en le chauffant à 120 degrés avec du PCl^{5}, un corps insoluble dans les alcalis et qui n'a pas encore pu être étudié.

Tétranitrofluorescéine. — L'acide nitrique fumant agit déjà à froid sur la fluorescéine en produisant un dégagement de chaleur et une réaction violente. La fluorescéine se dissout. La réaction terminée, on chauffe un peu et on évapore la plus grande partie de l'acide nitrique. Il se sépare bientôt de la solution concentrée des aiguilles faiblement colorées en jaune; l'addition d'eau détermine la précipitation du reste du produit à l'état de flocons blancs. On filtre le précipité et on le lave à l'eau froide pour enlever les dernières traces d'acide nitrique.

Une portion du produit de la réaction, séché et chauffé avec prudence, a donné un sublimé d'acide phtalique anhydre facilement reconnaissable à sa forme cristalline, à son odeur et à son point de fusion (128 degrés); le résidu détone lorsqu'on chauffe plus longtemps; on a donc à faire à un composé nitré.

On fit cuire une autre portion avec de l'eau pour chasser l'acide phtalique et on fit cristalliser dans l'acide acétique glacial.

La substance, séchée à 140 degrés, fut soumise à l'analyse, qui lui fit assigner la formule $C^{20}H^{8}O^{5}(NO^{2})^{4}$.

0gr,2848 de la substance donnèrent 0gr,4916 CO^{2} et 0gr,0498 $H^{2}O$.

0gr,4863 ont donné 45 centimètres cubes d'azote humide à 15°,5 et à 755 millimètres pression.

		Trouvé.	Calculé.
C	=	47.07 pour 100.	46.87 pour 100.
H	=	1.93 —	1.56 —
N	=	10.76 —	10.95 —
O	=	..... —	40.62 —

La tétranitrofluorescéine est difficilement soluble dans l'acide acétique glacial bouillant, elle y cristallise en cristaux prismatiques légèrement jaunes ; elle est également difficilement soluble dans l'alcool et l'acétone ; ses solutions jaunes deviennent aussitôt rouge-violet lorsqu'on y ajoute une goutte d'acide nitrique. Elle est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude avec une couleur rouge. Cette dissolution teint la laine en rouge-jaune intense et pur ; la coloration rouge de la solution aqueuse passe au violet rouge par l'addition d'une goutte d'acide nitrique et disparaît par l'addition d'une plus grande quantité. La tétranitrofluorescéine se dissout très-facilement dans les alcalis avec une couleur rouge-jaune, mais sans présenter de fluorescence.

Elle est facilement réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique ; on obtient ainsi un composé soluble dans les alcalis avec une magnifique couleur bleu violet.

Ce corps prend également naissance lorsqu'on chauffe la solution alcaline avec de la poudre de zinc. Dans ce cas, l'action réductrice est plus profonde et provoque la décoloration de la solution.

On ne peut pas déterminer le point de fusion de la tétranitrofluorescéine. Ce composé n'est pas transformé par une température de 200 degrés ; à une température supérieure, il se colore en rouge, puis fond en se décomposant et en produisant finalement une détonation violente.

L'acide nitrique donne donc dès l'abord le composé que nous venons de décrire. Si l'on prolonge la réaction, il y a formation d'acide phtalique et probablement d'acide styphnique. Aussi, lorsqu'on opère avec une trop grande quantité d'acide nitrique ou à une température trop élevée, on obtient très-peu de tétranitrofluorescéine. La décomposition de la fluorescéine par élimination d'acide phtalique est en analogie complète avec la décomposition de la phtaléine par l'acide nitrique en acide phtalique et acide oxalique, décomposition signalée par M. le professeur Bæyer (1).

Elle est aussi une preuve de la stabilité du résidu phtalique envers tous les agents substituants, et une confirmation suffisante de la position qu'occupent les groupes nitro dans cette combinaison.

Si les groupes nitro étaient en partie entrés dans le résidu phtalique, on aurait dû obtenir un acide nitrophtalique, ce qui n'a pas eu lieu. Il est donc très probable, d'après ces considérations, que les groupes nitro entrent dans le résidu de la résorcine et qu'ils y sont placés symétriquement.

DÉCOMPOSITION DE LA FLUORESCÉINE PAR LA POTASSE.

La constitution de la fluorescéine peut être exprimée d'après les faits connus jusqu'ici par la formule suivante :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CO - C^6H^3(OH) \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad O \\ \qquad\quad | \\ CO - C^6H^3(OH) \end{array} \right. .$$

Dans cette formule, on connaît jusqu'à présent la place respective des deux hydroxyles et de l'atome d'oxygène uni par deux atomicités aux résidus de la résorcine, ainsi que la position respective des deux groupes CO. La position des groupes CO, par rapport aux hydroxyles, n'a été déterminée jusqu'à présent dans aucune phtaléine. Cette question ne peut être résolue sûrement que par la méthode analytique.

On supposa qu'on pourrait tirer une conclusion en examinant les produits de décomposition de la fluorescéine provoqués par la potasse fondante. En effet, si la fluorescéine n'est

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 663.

pas décomposée par la potasse fondante en ses générateurs, mais qu'un groupe CO reste uni au résidu phtalique et l'autre à un des résidus de la résorcine, comme l'exprime la formule suivante :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CO - C^6H^3.OH \\ \qquad\qquad\;\; O \\ CO - C^6H^3.OH \end{array} \right.$$

il doit se former, outre la résorcine et l'acide benzoïque, un acide dioxybenzoïque.

Les recherches dans ce sens n'ont pas donné un résultat décisif.

On a fondu de la fluorescéine avec 4 fois son poids de potasse caustique. Elle se dissout lentement avec une couleur rouge foncé qui passe au violet, au bleu et au vert à mesure que la température s'élève. Dans cet état, la fluorescéine n'est pas encore attaquée. A une température un peu plus élevée, la coloration passe instantanément au rouge clair et la masse devient solide; elle se dissout maintenant dans l'eau sans fluorescence et la réaction est terminée. Le produit de la fusion fut acidulé avec de l'acide sulfurique extrait avec de l'éther, et celui-ci distillé.

Le résidu fut dissout dans un peu d'eau pour enlever la résorcine ; la solution fut neutralisée par la baryte et reprise par l'éther après avoir précipité l'excès de baryte par l'acide carbonique. On évapora la solution étherique, et le résidu, soumis à la distillation, donna, outre une petite quantité de produits non volatils, une masse impure composée en grande partie de résorcine, qui fut caractérisée par son point de fusion (100 degrés) et sa transformation avec l'acide phtalique anhydre en fluorescéine.

La solution aqueuse contenant les acides à l'état de sels de baryte fut acidulée avec l'acide sulfurique et extraite par l'éther.

L'éther ayant été évaporé, la masse se prend en bouillie cristalline impure. Cette masse, dissoute dans l'eau chaude, cristallise par le refroidissement ; on la purifia en la sublimant et on obtint un composé que le point de fusion (120 degrés) et l'odeur caractéristique firent reconnaître pour de l'acide benzoïque.

On ne put point isoler de combinaison dans les eaux-mères.

La fluorescéine se décompose donc par l'action de la potasse en majeure partie en résorcine et en acide benzoïque ; la réaction se passe d'une des deux manières suivantes : il se forme de la résorcine et de l'acide phtalique, et ce dernier se décompose ensuite en acide benzoïque et en acide carbonique ; ou bien il se forme un acide dioxybenzoïque qui se décompose par l'action de la potasse à une haute température en acide carbonique et résorcine.

Les recherches à ce sujet ne peuvent pas être considérées comme terminées.

Peut-être arrivera-t-on à un résultat plus certain en étudiant les dérivés de la fluorescéine tels que le dichlorphtaléine-phénol anhydre et son produit de réduction, et pourra-t-on ainsi déterminer exactement la constitution de ce groupe de composés si intéressant à bien des égards.

Phtaléine-orcine. — L'orcine forme avec l'acide phtalique anhydre, dans les mêmes conditions que les autres phénols, une phtaléine présentant une grande analogie avec la phtaléine du phénol et de l'hydroquinone.

La phtaléine-orcine prend naissance en petite quantité lorsqu'on chauffe l'orcine avec de l'acide phtalique anhydre à 210-220 degrés ; mais cette température n'est pas favorable pour obtenir un produit pur.

La réaction se fait plus facilement sous l'influence des agents déshydratants tels que le chlorure de zinc, l'acide phosphorique anhydre, et surtout l'acide sulfurique concentré. On obtient le meilleur rendement en chauffant à 135 degrés 3 parties (1 molécule) d'acide phtalique fraîchement fondu avec 5 parties (2 molécules) d'orcine et 5 parties d'acide sulfurique concentré.

Dans ce cas, la réaction est prompte et il n'y a pas de dégagement d'acide sulfureux, qui se forme si l'on opère à 120 degrés et même au bain-marie en donnant lieu à la formation d'une assez grande quantité de produits secondaires.

Au bout de deux heures, l'orcine est presque entièrement transformée en phtaléine ; on

interrompt l'opération, car l'action de l'acide sulfurique favoriserait la formation de produits secondaires. On coule le produit rouge-brun de la fusion dans de l'eau froide, où il cristallise au bout de peu de temps.

On lave à l'eau froide pour enlever l'orcine non décomposée et la plus grande partie de l'acide sulfurique. On dissout le résidu dans la potasse caustique étendue, on fait bouillir quelque temps et on précipite la phtaléine en acidulant la solution avec de l'acide acétique. De cette manière, on enlève rapidement tout l'acide sulfurique qui forme avec la phtaléine-orcine une combinaison semblable à celle dont il a été parlé à propos de la fluorescéine. On fait encore bouillir le précipité avec de l'eau, où il cristallise en grains presque incolores.

Ce précipité est en grande partie composé de la combinaison pure, dont on obtient ainsi 80 pour 100 du rendement théorique. On le fait cristalliser dans l'acétone pour le purifier complétement. On le dissout dans de l'acétone aussi sèche que possible et bouillante, on concentre la solution par évaporation et on laisse les cristaux se déposer.

Les eaux-mères, rouges-brunes, entraînent les impuretés, tandis que la combinaison pure se dépose lentement en aiguilles réunies d'une manière particulière, en forme de gerbes.

On peut également purifier ce composé en le faisant cristalliser dans l'acide acétique glacial, et on l'obtient finalement en prismes parfaitement incolores et rhomboédriques.

On a employé ce dernier mode de purification pour la partie qui devait être soumise à l'analyse, on l'a séchée à 180 degrés, de manière à chasser tout l'acide acétique ; le composé, analysé, a donné un résultat qui conduit à la formule $C^{22}H^{16}O^5$.

0gr.2088 de la substance ont donné 0gr.562 CO^2 et 0gr.0885 H^2O.

	Calculé.	Trouvé.
C =	73.33 pour 100.	73.4 pour 100.
H =	4.44 —	4.7 —

La phtaléine-orcine se forme donc comme la fluorescéine et d'après l'équation suivante :

$$C^8H^4O^3 + 2C^7H^8O^2 = C^{22}H^{16}O^5 + 2H^2O.$$

Elle possède la formule de constitution :

$$C^6H^4\left\{\begin{array}{l} CO - C^6H^2\left\{\begin{array}{l}CH^3\\OH\end{array}\right. \\ \quad\quad\quad\; | \\ \quad\quad\quad\; O \\ \quad\quad\quad\; | \\ CO - C^6H^2\left\{\begin{array}{l}OH\\CH^3\end{array}\right. \end{array}\right.$$

Elle est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone et l'acide acétique bouillant ; l'eau la précipite de ses solutions sous forme de flocons blancs et purs ; ces flocons ne se prennent plus en masse lorsqu'on les chauffe, et cristallisent en grains. La phtaléine-orcine est insoluble dans l'éther, la benzine et le toluène.

Les alcalis étendus et l'ammoniaque la dissolvent très-facilement avec une couleur rouge intense.

Les solutions de la substance pure ne présentent pas de fluorescence, celles de la substance impure sont légèrement fluorescentes et vertes.

On n'a pas pu déterminer le point de fusion ; la combinaison commence à brunir à 230 degrés et se décompose totalement à une température plus élevée en laissant un charbon brillant. La phtaléine-orcine forme avec les acides minéraux des combinaisons particulières, qui sont la plupart colorées en rouge intense. La combinaison avec l'acide chlorhydrique sera décrite plus loin.

Ces composés sont plus facilement solubles dans l'eau que la phtaléine pure, en sorte que la solubilité de cette dernière est accrue par l'addition d'un acide.

L'acide sulfurique concentré dissout la phtaléine-orcine lentement, à froid, avec une couleur rouge qui devient foncée par la chaleur.

Au-dessus de 200 degrés, il se dégage de l'acide sulfureux ; si l'on chauffe à l'ébullition, l'eau précipite ensuite un produit de décomposition sous forme de flocons rouge foncé. Le précipité, filtré et séché, prend une couleur noire. Cette substance appartient sans doute à cette classe de corps dont un seul membre a été étudié jusqu'à présent par M. le profes-

seur Bæyer (1), qui a obtenu de la même manière la cœruléine au moyen de la galléine. Il se dissout comme celui-ci dans l'ammoniaque avec une couleur rouge foncé, et précipite de cette solution par la baryte sous forme de laque noire. Il n'est pas volatil.

L'alcool, l'acétone et l'eau le dissolvent difficilement, et il teint légèrement les étoffes mordancées, quoiqu'il forme avec les métaux des composés insolubles.

L'acide acétique anhydre agit sur la phtaléine-orcine de la même manière que sur la fluorescéine et donne lieu à la formation de la diacétylphtaléine-orcine.

Diacétylphtaléine-orcine. — On obtient cette combinaison en chauffant la phtaléine-orcine avec 3 à 4 fois son poids d'acide acétique anhydre dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et à 140 degrés. La réaction est terminée au bout de une à deux heures; on enlève l'acide acétique anhydre en ajoutant de l'alcool et on évapore au bout de quelque temps l'éther acétique formé. On fait cristalliser le produit obtenu dans l'alcool, et la combinaison se sépare sous forme d'aiguilles légèrement bleuâtres. La substance, séchée à 80 degrés, a donné à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr}.1637$ de la substance donnent $0^{gr}.4209$ CO^2 et $0^{gr}.0741$ H^2O.

		Trouvé.	Calculé pour la formule $C^{26}H^{20}O^7$.
		—	—
C	=	70.12 pour 100.	70.27 pour 100.
H	=	5 —	4.53 —

Il est donc entré dans la molécule deux autres groupes acétyles à la place de 2 atomes d'hydrogène, et comme le produit obtenu est insoluble dans les alcalis, ceci prouve que la phtaléine-orcine ne contient que deux groupes hydroxyles.

La combinaison diacétylée présente les mêmes caractères que la fluorescéine diacétylée. Elle est insoluble dans les alcalis, mais elle se décompose par l'ébullition avec les alcalis en solution aqueuse ou alcoolique, en ses générateurs. Les acides concentrés, et en particulier l'acide sulfurique, agissent de la même manière que les alcalis.

La phtaléine-orcine diacétylée est difficilement soluble dans l'alcool et l'esprit de bois, plus facilement dans l'acétone; elle est insoluble dans l'eau, l'éther, la benzine; elle fond à 219-220 degrés (non corrigé) et se décompose à une température plus élevée en se carbonisant.

Monoacétylphtaléine-orcine. — L'action de l'acide acétique glacial sur la phtaléine-orcine est particulière. On peut la faire cristalliser dans ce réactif et on l'obtient ainsi en prismes courts et incolores; mais si on chauffe plus longtemps, les cristaux incolores prennent une coloration rouge-jaune et ne peuvent plus être obtenus par des cristallisations répétées. La combinaison ainsi obtenue se dissout dans les alcalis avec la même couleur que la phtaléine-orcine pure, et l'acide acétique la précipite de ses dissolutions non transformées.

La purification de la phtaléine-orcine par l'acide acétique était rendue très-difficile avant qu'on pût trouver le motif de ce phénomène; on obtenait la substance tantôt pure, tantôt impure et colorée en rouge.

Des recherches subséquentes ont montré que cette transformation était due à l'action de l'acide acétique. Lorsqu'on chauffe la phtaléine avec de l'acide acétique dans un tube fermé et à 150 degrés, on obtient la combinaison assez pure et à l'état de cristaux rouge jaune. L'analyse de la substance, séchée à 170 degrés, a conduit à la formule $C^{22}H^{15}O^5(C^2H^3O)$.

		Trouvé.	Calculé.
		—	—
C	=	72.13 pour 100.	71.64
H	=	4.46 —	4.47

La quantité de carbone, trouvée trop considérable, s'explique par le fait que la substance contient de la phtaléine non transformée.

Le composé analysé est par conséquent la phtaléine-orcine monoacétylée. Les propriétés de ce composé concordent parfaitement avec cette supposition.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 556 et 663.

Il est soluble dans les alcalis, car il contient encore un groupe hydroxyle; les acides le séparent de la solution à froid. Si on le chauffe pendant longtemps avec des alcalis, l'acide acétique précipite ensuite des flocons incolores composés de phtaléine régénérée.

En le chauffant avec de l'acide sulfurique concentré, on constate l'odeur de l'acide acétique.

Sa solubilité et ses différentes propriétés sont très-semblables à celles des phtaléines, il est seulement plus difficilement soluble que celles-ci dans l'acide acétique glacial.

La formation de ce composé doit faire rejeter la méthode de purification de la phtaléine-orcine au moyen de l'acide acétique, car la blancheur des cristaux de phtaléine-orcine est le seul critérium de sa pureté.

COMBINAISON DE LA PHTALÉINE-ORCINE AVEC L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Toutes les phtaléines paraissent se combiner avec les acides concentrés pour donner des corps remarquables par leur instabilité et fort peu étudiés jusqu'ici.

Pour la phtaléine-orcine, ces combinaisons sont très-caractéristiques, car elles possèdent toutes une couleur rouge intense. La combinaison avec l'acide chlorhydrique est la plus facile à obtenir pure, et c'est celle qui a fait l'objet de nos recherches.

La phtaléine blanche se colore déjà à froid en rouge par l'action de l'acide chlorhydrique. Pour la transformer complétement, il faut chauffer la substance bien pulvérisée avec de l'acide chlorhydrique, ou mieux, on ajoute à une dissolution alcoolique de phtaléine de l'acide chlorhydrique en excès et elle se colore en rouge foncé. Lorsqu'on évapore la solution, il se sépare des flocons rouge foncé; on filtre, on lave à l'acide chlorhydrique concentré et on fait sécher sur l'acide sulfurique dans le vide.

Aussitôt que la substance ne perdait plus en poids, elle fut soumise à l'analyse.

$0^{gr}.3615$ ont donné $0^{gr}.1318$ AgCl.

		Trouvé.	Calculé pour la formule $C^{22}H^{16}O^5 + HCl$.
Cl	=	9 pour 100.	8.95 pour 100.

La combinaison, analysée, est très-peu stable; lorsqu'on la chauffe, l'acide chlhorhydrique se dégage et la substance se décolore. Cette décomposition a même lieu avec le temps à la température ordinaire.

On a laissé pendant huit jours, dans le vide, une portion de la substance; elle ne contenait plus que 8 pour 100 Cl. Après deux mois d'exposition à l'air, tout l'acide chlorhydrique s'était dégagé. L'eau décompose facilement cette combinaison, surtout à l'aide de la chaleur; mais elle paraît être assez stable envers d'autres dissolvants. C'est ainsi qu'elle se dissout très-bien dans l'alcool, l'esprit de bois et l'acétone, et qu'elle se sépare de nouveau de ces solutions sous forme de flocons rouges.

Ce composé est évidemment dû à une addition simple de l'acide chlorhydrique à la molécule de la phtaléine-orcine. Cette addition est-elle atomique ou moléculaire? Quelle place occupe-t-elle dans la molécule? C'est ce qui ne peut pas être décidé avec sûreté; on peut supposer, en tous cas, que ce composé est analogue à celui qui prend naissance par l'action de l'acide sulfurique sur la fluorescéine.

Les analogies manquent jusqu'ici pour savoir quel rapport il existe entre le changement de couleur observé et l'entrée des acides dans la molécule.

Tétrabromphtaléine-orcine. — Le brome agit sur la phtaléine-orcine en solution alcoolique ou acétique comme substituant, et le dérivé bromé se dépose sous forme d'une poudre lourde et jaune.

La solution acétique se prête le mieux à la préparation de la combinaison tétrabromée. On ajoute à une solution bouillante de phtaléine-orcine pure dans l'acide acétique un excès de brome; il se dégage aussitôt une grande quantité d'acide bromhydrique et il se précipite instantanément une poudre jaune cristalline. Au bout d'un certain temps, toute la phtaléine se dépose à l'état de produit substitué.

On fait bouillir la poudre jaune filtrée avec de l'acide acétique jusqu'à ce que celui-ci ne se

colore plus et que la poudre devienne incolore. Cette substance est si peu soluble qu'il est impossible de l'obtenir à l'état cristallisé. Elle fut soumise directement à l'analyse après avoir été séchée à 140 degrés, et on obtint les résultats suivants :

0gr.337 de la substance donnent 0gr.3757 AgBr.

	Trouvé.	Calculé pour la formule $C^{22}H^{12}O^5Br^4$.
	—	—
Br =	47.44 pour 100.	47.38 pour 100.

L'analyse et les propriétés de ce composé prouvent que le corps obtenu par substitution simple n'est autre que la tétrabromphtaléine-orcine.

Elle se dissout facilement dans les alcalis avec une couleur presque noire qui passe au brun foncé lorsqu'on étend la solution. Cette solution possède une fluorescence noire verte remarquable. L'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, la dissolvent à peine. Seul un mélange d'acétone et de sulfure de carbone la dissolvent en quantités appréciables ; elle se sépare de la solution concentrée sous forme de petits cristaux grenus. Elle est légèrement jaunâtre et possède un poids spécifique très-élevé ; elle se carbonise sous l'influence de la chaleur.

L'action du brome sur la solution alcoolique de phtaléine-orcine ne s'arrête pas à ce composé, il se forme encore de la *pentabromphtaléine-orcine.*

On ajoute à une solution dans l'alcool absolu de phtaléine-orcine un excès de brome en faisant le mélange à froid ; la solution s'échauffe beaucoup et il se sépare aussitôt une poudre jaune et lourde. Celle-ci fut purifiée en la faisant bouillir avec de l'alcool aussi longtemps qu'elle le colorait, puis séchée et analysée.

0gr.4067 de la substance ont donné 0gr.512 AgBr.

	Trouvé.	Calculé pour la formule $C^{22}H^{11}O^5Br^5$.
	—	—
Br =	53.57 pour 100.	53 pour 100.

Ce composé ressemble tellement à la tétrabromphtaléine-orcine, que l'analyse seule peut l'en faire distinguer.

Le fait que l'action du brome à froid et en solution alcoolique est plus forte que son action à l'ébullition et en solution acétique est une nouvelle preuve pour l'observation souvent faite, que l'acide acétique ralentit la force substituante du brome.

La place des atomes de brome dans les deux combinaisons décrites est déterminée d'après les données suivantes :

Dans la tétranitrofluorescéine, on a prouvé que les quatre groupes nitro étaient unis aux deux résidus de résorcine, car cette combinaison se décompose sous l'influence de l'acide nitrique en acide phtalique et non en acide nitrophtalique. Cette stabilité du résidu phtalique envers les agents substituants fait supposer que le même fait se présente dans la tétrabromphtaléine-orcine. Il y a deux cas possibles : ou bien le brome se trouve dans les groupes méthyle, ou bien il se trouve dans le noyau benzolique. La stabilité du composé envers les alcalis, qui ne le décomposent pas même à chaud, parle en faveur de la dernière hypothèse ; on peut encore supposer que les 4 atomes de brome sont partagés régulièrement dans les deux résidus de l'orcine, qui ne contiennent plus que 2 atomes d'hydrogène dans le noyau benzolique.

On pourrait donc admettre pour la tétrabromphtaléine-orcine la formule de constitution suivante :

$$C^6H^4\left\{\begin{array}{l} CO - C^6Br^2\left\{\begin{array}{l}- CH^3 \\ - OH\end{array}\right. \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad\;\; O \\ \qquad\quad\;\; | \\ CO - C^6Br^2\left\{\begin{array}{l}- OH \\ - CH^3\end{array}\right. \end{array}\right.$$

Dans la combinaison pentabromée, il doit y avoir 1 atome d'hydrogène substitué dans le résidu phtalique.

Pour prouver expérimentalement la justesse de ces hypothèses, il faudrait étudier les produits de décomposition de ces combinaisons au moyen de l'acide nitrique. Jusqu'à présent,

on n'a pas pu réunir une assez grande quantité des substance à examiner pour se livrer à cette étude.

Phtaline-orcine. — Toutes les phtaléines sont réduites en solution alcaline par la poudre de zinc, et cette réduction se manifeste par la décoloration de la liqueur.

Parmi les composés ainsi obtenus et qui sont désignés par la dénomination générale de *phtalines*, la galline et la phtaline du phénol (1) ont seuls été étudiés.

Le premier dérive de la galléine par addition de 6 atomes d'hydrogène et possède la formule $C^{20}H^{18}O^{7}$, le second ne contient que 2 atomes d'hydrogène de plus que la phtaléine correspondante.

Le produit de réduction de la fluorescéine ne peut pas être isolé, grâce à son instabilité ; il en est de même de la phtaline de l'hydroquinone. Il parut intéressant d'étudier l'action des agents réducteurs sur les phtaléines des bioxybenzols, et c'est dans ce but qu'on soumit à des recherches particulières la phtaline-orcine qui est douée d'une assez grande stabilité.

Pour la préparer, on ajoute à une solution de phtaléine-orcine dans la soude caustique étendue un peu de poudre de zinc ; la réaction commence déjà à froid et se termine plus rapidement au bain-marie, tandis que la solution se décolore complétement. Cette réduction s'opère plus lentement si l'on remplace la soude par la potasse.

La solution claire et incolore peut être filtrée sans danger d'oxydation. Lorsqu'on l'acidule avec de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide acétique, la phtaline se précipite sous forme de flocons blancs. Cette substance est assez stable à l'état sec et si elle a été préparée avec de la phtaléine complétement pure. Si elle contient, au contraire, la moindre impureté, elle s'oxyde facilement, phénomène qu'on peut reproduire rapidement en chauffant la combinaison pure.

L'action des acides sur le produit de réduction est particulière. On peut faire bouillir la phtaline sèche avec de l'acide chlorhydrique concentré, sans qu'elle se décompose. Si, au contraire, on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré à une solution alcaline et bouillante, la phtaline s'oxyde et il se dépose des flocons rouges de phtaléine.

Cette transformation n'a pas lieu à froid et n'est pas même produite à chaud par l'action d'acides plus faibles, comme l'acide acétique, par exemple.

La phtaline-orcine est difficilement soluble dans l'eau, très-facilement, au contraire, dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone et l'acide acétique.

On n'a pas pu l'obtenir jusqu'ici à l'état cristallisé pour la soumettre à l'analyse, mais comme elle ne diffère de la phtaléine que par 2 atomes d'hydrogène en plus, il eût été difficile de l'en distinguer, vu le poids moléculaire très-élevé de ces deux combinaisons, autrement que par une méthode indirecte.

C'est dans ce but qu'on a transformé la phtaline-orcine en combinaison acétylée bien cristallisée et qui permit en même temps de constater le nombre des groupes hydroxyles contenus dans le composé.

On a chauffé de la phtaline-orcine desséchée dans le vide avec 3 fois son poids d'acide acétique dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. La substance donne une solution incolore et la réaction est terminée au bout d'une heure. Une partie de la combinaison acétylée cristallise par le refroidissement ; lorsqu'on ajoute de l'alcool, le reste de la combinaison se précipite à l'état de feuilles incolores. On filtre, on lave plusieurs fois le précipité avec de l'alcool et on le fait cristalliser dans la benzine.

On obtient ainsi facilement la substance sous forme de petits cristaux incolores dont le point de fusion constant prouve la pureté.

L'analyse de la combinaison, séchée à 130 degrés, a conduit à la formule $C^{22}H^{16}O^{4}(C^{2}H^{3}O)^{2}$,

0gr.2481 de la substance donnent 0gr.6574 CO^{2} et 0gr.109 $H^{2}O$.

		Trouvé.	Calculé.
C	=	72.26 pour 100.	72.55 pour 100.
H	=	4.88 —	5.11 —

(1) A. Bæyer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 659, 663.

On peut faire dériver cette formule de celle de la phtaléine-orcine, en admettant que celle-ci acquiert par la réduction 4 atomes d'hydrogène et que la phtaline formée abandonne par l'action de l'acide acétique anhydre 1 molécule d'eau, et échange en même temps 2 atomes d'hydrogène des deux groupes OH contre deux radicaux acétyles.

$$C^{22}H^{16}O^5 + 2H^2 = C^{22}H^{20}O^5$$

$$C^{22}H^{20}O^5 + 3(C^2H^3O)^2O = C^{22}H^{16}O^4(C^2H^3O)^2 + 4C^2H^4O^2.$$

L'explication la plus simple de ces deux réactions est la suivante :

Les deux groupes CO de la phtaléine-orcine sont transformés par l'hydrogène naissant et par addition de 4 atomes d'hydrogène en groupes carbinols CH.OH, en sorte que la phtaline possède la formule :

$$C^6H^4\left\{\begin{array}{l} CH.OH - C^6H^2\left\{\begin{array}{l}-CH^3\\-OH\end{array}\right.\\ \qquad\qquad\quad\ \ O \\ CH.OH - C^6H^2\left\{\begin{array}{l}-OH\\-CH^3\end{array}\right.\end{array}\right..$$

Par l'action de l'acide acétique anhydre, les deux hydroxyles des résidus de l'orcine sont transformés en groupes $O.C^2H^3O$, et les deux autres hydroxyles se réunissent en même temps sous forme d'anhydride, en sorte qu'on obtient le diacétyl-phtaléine-orcine anhydride, dont la formule de constitution est la suivante :

$$C^6H^4\left\{\begin{array}{l} CH - C^6H^2 - O\left\{\begin{array}{l}CH^3\\C^2H^3O\end{array}\right.\\ O \qquad\qquad\quad\ O \\ CH - C^6H^2 - O\left\{\begin{array}{l}C^2H^3O\\CH^3\end{array}\right.\end{array}\right..$$

Cette combinaison est difficilement soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, facilement soluble dans la benzine et le toluène ; elle fond à 211 degrés et se décompose lorsqu'on la chauffe à une température élevée.

Les alcalis la décomposent facilement à l'ébullition en acide acétique et en phtaline-orcine, qui peut de nouveau être transformée par les réactions connues en phtaléine.

Lorsqu'on fait une étude comparative de la fluorescéine et de la phtaléine-orcine, on peut observer certaines différences dans les propriétés chimiques et physiques de ces deux composés, différences qui font entrevoir des constitutions différentes et intéressantes au point de vue de la théorie des phtaléines.

La fluorescéine se forme facilement lorsqu'on chauffe la résorcine avec l'acide phtalique anhydre ; son produit de réduction est très-instable ; son dérivé, le dichlorphtaléine-phénol-anhydride acquiert par réduction seulement 2 atomes d'hydrogène ; elle échange facilement par l'action de PCl^5 ses hydroxyles contre du chlore ; enfin, elle se distingue comme matière colorante et par ses propriétés physiques des autres phtaléines.

La phtaléine-orcine prend naissance comme la plupart des autres phtaléines, c'est-à-dire par l'action des agents déshydratants. Son produit de réduction est stable et se forme par addition de 4 atomes d'hydrogène ; elle ne donne pas de dérivé chloré sous l'influence de PCl^5 ; enfin, elle ne possède pas les caractères d'une matière colorante.

Comme dans toutes les phtaléines, on admet que le groupe $C^6H^4C^2O^2$ est constitué de la même manière, et comme, d'un autre côté, il est très-probable que les deux hydroxyles occupent les mêmes positions relatives dans la résorcine et dans l'orcine, il en résulte que les différences observées dans les propriétés des phtaléines doivent provenir d'une différence dans la position des groupes CO relativement aux hydroxyles.

Lorsque cette question sera résolue pour la fluorescéine et la phtaléine-orcine, on aura résolu en même temps une des plus intéressantes et des plus importantes questions pour l'étude des matières colorantes des phénols, à savoir : le rapport qui existe entre le caractère de matière colorante et la constitution chimique.

En terminant cette étude, qu'il me soit permis de remplir un agréable devoir en exprimant à M. le professeur Bæyer, mon illustre maître, toute ma reconnaissance pour les conseils amicaux qu'il m'a donnés pendant l'accomplissement de mon travail.

COMPTES-RENDUS

DES

MÉMOIRES PUBLIÉS DANS LE BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE BERLIN

Par Frédéric Reverdin.

Action de l'ammoniaque sur l'alizarine.

Par MM. C. Liebermann et H. Froschke.

C'est dans le but d'expliquer l'action compliquée de l'ammoniaque sur l'orcine dans la formation de l'orcéine, que les auteurs ont étudié l'action de ce réactif sur une matière colorante bien connue.

L'action de l'ammoniaque sur l'alizarine a déjà été étudiée par MM. Schützenberger et Paraf, et sur la purpurine par MM. Stenhouse et Schützenberger. M. Schützenberger donne le nom d'amides aux produits qui en résultent et donne aux amides dérivées de l'alizarine les formules suivantes :

$$C^{20}H^{12}O^{6}.NH^{3} \quad \text{et} \quad 2(C^{20}H^{12}O^{6})3NH^{3},$$

en sorte que la combinaison de l'alizarine avec l'ammoniaque prendrait naissance sans élimination d'eau. Cette réaction devrait, d'après l'auteur, être assimilée à celle de l'ammoniaque sur la quérontine et l'hématoïne. Stenhouse donne à la purpurine la formule :

$$C^{33}H^{20}N^{2}O^{10},$$

tandis que M. Schützenberger la considère comme une véritable amide $C^{20}H^{13}NO^{6}$.

Il faut faire remarquer que si les résultats de MM. Schützenberger et Paraf sont entachés d'erreurs, ceci provient de ce qu'ils ont travaillé avec une substance impure, comme le prouve la description de leurs expériences.

Pour obtenir des résultats exacts, il est de toute nécessité de prendre comme point de départ l'alizarine pure. Les auteurs ont purifié l'alizarine qui fait le sujet de cette étude de la manière suivante :

Ils ont dissous l'alizarine du commerce dans une solution étendue et bouillante de soude caustique ; on laisse refroidir la solution, puis on la filtre pour en séparer une certaine quantité d'anthraquinone ; on fait passer dans la solution un courant d'acide carbonique aussi longtemps qu'il se forme un abondant précipité d'alizarate de soude. On décompose le sel au moyen d'un acide et on répète l'opération précédente jusqu'à trois fois. L'alizarine ainsi débarrassée de la purpurine est portée à l'ébullition dans un excès d'eau de baryte, afin d'enlever le mono-oxyanthraquinone qu'elle contient ; en décomposant enfin l'alizarate de baryte, on obtient facilement l'alizarine complétement pure.

Les auteurs ont fait agir l'ammoniaque sur l'alizarine à 150-200 degrés pendant plusieurs heures ; on arrive au même résultat en chauffant plus longtemps à 100 degrés.

Si l'on opère avec des solutions modérément concentrées, il ne se forme guère qu'un seul produit, qui est précipité de sa solution sous forme de flocons bruns par un acide. Ce précipité peut être purifié par transformation en sel de baryte soluble ; la solution est ensuite précipitée par un acide, et le précipité cristallisé dans l'alcool bouillant.

Ce composé cristallise en aiguilles possédant l'éclat métallique ; il est assez facilement soluble dans l'alcool et dans les alcalis ; il fond à 250-260 degrés et sublime lorsqu'on le chauffe avec précaution. Il possède la formule :

$$C^{14}H^{9}NO^{3}$$

et prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{14}H^{8}O^{4} + NH^{3} = C^{14}H^{9}NO^{3} + H^{2}O.$$

Il restait à déterminer si, dans la nouvelle combinaison, l'hydroxyle avait été remplacé par

NH^2, ou si un des oxygènes du groupe quinonique avait été remplacé par le groupe NH, si le nouveau composé possédait la formule de constitution :

$$C^{14}H^6 \left\{ \begin{array}{l} NH^2 \\ OH \\ O''^2 \end{array} \right. ,$$

ou la formule :

$$C^{14}H^6 \left\{ \begin{array}{l} (OH)^2 \\ \;O \\ NH \end{array} \right> .$$

En réalité, c'est la première de ces formules qui est juste, car le sel de baryte du nouveau composé correspond à $(C^{14}H^8NO^3)_2Ba$, ce qui prouve qu'il ne contient qu'un groupe hydroxyle.

Une autre preuve en faveur de cette formule est la décomposition de la substance par l'acide nitreux en solution alcoolique bouillante; elle se transforme entièrement en oxyanthraquinone d'après l'équation suivante :

$$C^{14}H^7 \left\{ \begin{array}{l} NH^2 \\ OH \\ O^2 \end{array} \right. + NO^2H + H^2 = N^2 + 2H^2O + C^{14}H^8 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ O^2 \end{array} \right. .$$

Ce nouveau composé est donc de l'alizarinamide ou amidoxyanthraquinone.

Les solutions alcalines étendues d'alizarinamide ne sont pas décomposées à l'ébullition; fondue avec la potasse, l'alizarinamide donne de l'alizarine. L'acide chlorhydrique pur la transforme de même en alizarine.

D'après les recherches de Stenhouse, on peut admettre que l'action de l'ammoniaque sur la purpurine est la même que sur l'alizarine et qu'il se forme d'après l'équation suivante :

$$C^{14}H^8O^5 + NH^3 = C^{14}H^9NO^4 + H^2O,$$

la purpurinamide ou l'amidobioxyanthraquinone. Les propriétés de ce composé sont exactement les mêmes que celles de l'alizarinamide.

Si l'on remplit les tubes dans lesquels on fait agir l'ammoniaque sur l'alizarine, non pas avec une solution du sel ammoniacal, mais avec une grande quantité d'alizarine précipitée en flocons et l'ammoniaque concentrée, il se forme un second produit. Ce nouveau composé prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{14}H^8O^4 + NH^3 = C^{14}H^7NO^2 + 2H^2O,$$

ou au moyen de l'alizarinamide comme produit secondaire :

$$C^{14}H^9NO^3 - H^2O = C^{14}H^7NO^2.$$

Cette substance est à peine soluble dans l'ammoniaque, peu soluble dans les alcalis; elle est précipitée de ses solutions par un acide sous forme de flocons, mais elle ne donne pas avec la baryte de composé soluble comme l'alizarinamide.

Cette combinaison, que les auteurs appellent pour le moment alizarinimide, possède une des deux formules de constitution suivantes :

$$C^{14}H^6 \left\{ \begin{array}{l} = NH \\ - O \\ - O \end{array} \right. \quad \text{ou} \quad C^{14}H^6 \left\{ \begin{array}{l} - OH \\ = N \\ - O \end{array} \right. .$$

L'acide chrysophanique isomère de l'alizarine se comporte exactement comme elle sous l'influence de l'ammoniaque. On obtient un produit soluble dans l'ammoniaque, qui est probablement un isomère de l'amidoxyanthraquinone, et un produit insoluble qui est vraisemblablement analogue à l'alizarinimide.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 379 et suiv.)

Sur l'oxyanthraquinone et l'alizarine.

Par M. Ad. Claus.

D'après une communication récente faite par l'auteur et M. Willgerodt, l'alizarine en pâte,

n° 1, de MM. Meister Lucius et Brüning, contiendrait une petite quantité d'une substance nouvelle que les auteurs supposaient être la dioxyquinone du chrysène.

En consultant les recherches sur ce sujet de MM. Græbe, Liebermann, Schunk, Perkin, Kopp et Reverdin, les auteurs supposaient avoir à faire à l'oxyanthraquinone; ce ne fut que le point d'ébullition (300 degrés) de cette substance et les analyses qui leur firent supposer qu'ils avaient fait erreur. D'après les résultats obtenus par MM. Bœttger et Petersen, l'oxyanthraquinone fond à 202 degrés, et, suivant MM. Bæyer et Caro, à 268-271 degrés. Une étude plus approfondie avec un produit soigneusement purifié leur prouva cependant que la première hypothèse était juste.

En fondant le composé obtenu avec la potasse caustique et à 180-200 degrés, on obtient de petites quantités d'alizarine qui, distillée avec de la poudre de zinc, donne de l'anthracène fondant à 208 degrés.

En outre, les auteurs ont préparé la combinaison dinitrophénylée en traitant le sel de potasse par le chlorure de dinitrophényle. Ce composé a donné à l'analyse les résultats suivants:

C.................	61.3	pour 100.
H.................	2.9	—
N.................	7.4	—

Ces nombres correspondent parfaitement à ceux qu'on doit obtenir avec l'éther dinitrophénilique de l'oxyanthraquinone, lequel possède la formule:

$$C^6H^3(NO^2)_2C^{14}H^7O^3$$

et contient:

C.................	61.5	pour 100.
H.................	2.5	—
N.................	7.1	—

En voulant déterminer de nouveau le point de fusion de l'oxyanthraquinone, les auteurs ont trouvé 323 degrés avec un thermomètre qui indiquait 210 degrés comme point de fusion de l'anthracène et 273 degrés comme point de fusion de l'anthraquinone.

Malgré cela, les auteurs se proposent de vérifier encore le point de fusion de l'oxyanthraquinone, qui doit en tous cas être au-dessus de 300 degrés.

Le point de fusion de l'alizarine a de même toujours été indiqué trop bas jusqu'à présent; les auteurs ont trouvé qu'il était à 289-290 degrés.

Les auteurs ont préparé l'éther dinitrophénylique de l'alizarine qui s'obtient facilement en chauffant l'alizarate de potasse avec le chlorure de dinitrophényle. Il possède la formule :

$$C^6H^3(NO^2)_2C^{14}H^7O^4 = C^{14}H^6O^2 \left\{ \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix} \right\} C^6H^3(NO^2)_2.$$

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 530 et suiv.)

Action de l'alcool méthylique sur le chlorhydrate d'ammoniaque.

Par M. W. Weith.

On sait que l'alcool méthylique réagit très-facilement sur le chlorhydrate d'aniline pour donner la diméthylaniline.

La réaction se passe comme suit :

Le chlorhydrate d'aniline se décompose en aniline et acide chlorhydrique, lequel, en réagissant sur l'alcool méthylique, donne du chlorure de méthyle. Ce dernier transforme l'aniline en méthylaniline, et il se forme de l'acide chlorhydrique qui réagit de nouveau sur l'alcool méthylique pour donner du chlorure de méthyle, lequel, en réagissant sur la méthylaniline, donne de la diméthylaniline.

Le chlorhydrate d'ammoniaque devrait se comporter de même que le chlorhydrate d'aniline.

D'après d'anciens travaux de Berthelot, le chlorhydrate d'ammoniaque ne se laisserait pas complétement méthyler en le chauffant à 300 degrés avec de l'alcool méthylique, et encore moins en le chauffant à 360 degrés. Berthelot ne fait pas mention des quantités relatives des

réactifs qu'il employait ; mais, dans toutes ses expériences, il était resté une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque intact.

D'après les recherches de l'auteur de ce travail, la méthylation du chlorhydrate d'ammoniaque est complète lorsqu'on a soin d'employer un certain excès d'alcool méthylique.

Dans une expérience, on a chauffé pendant dix heures 2 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque avec 12 centimètres cubes d'alcool méthylique dans un tube fermé et à 280-285 degrés. A l'ouverture du tube, il s'est dégagé de l'éther méthylique qui avait pris naissance en vertu des équations suivantes :

$$CH^3OH + HCl = H^2O + CH^3Cl,$$
$$CH^3Cl + CH^3OH = HCl + (CH^3)_2O.$$

Le liquide restant après le dégagement du gaz possédait une réaction faiblement alcaline et ne contenait plus trace de chlorhydrate d'ammoniaque. En distillant ce produit avec de l'eau de baryte, les bases formées furent mises en liberté et on les reçut dans l'alcool. La solution, évaporée avec du chlorure de platine, donna un sel soluble dans l'eau chaude et possédant exactement la composition du chloroplatinate de triméthylamine.

	Trouvé.	Calculé pour $2[N(CH^3)^3HCl]PtCl^4$.
Platine	37.17 pour 100.	37.21 pour 100.

Il se forme dans cette réaction, outre la triméthylamine, le chlorure de tétraméthylammonium $N.(CH^3)_4Cl$.

Dans un second essai quantitatif, l'auteur obtint exactement le même résultat, il put constater en outre que 8 pour 100 de la quantité de chlorhydrate d'ammoniaque se transforment en chlorhydrate de triméthylamine et le reste en chlorure de tétraméthylammonium.

L'alcool éthylique chauffé dans les mêmes conditions avec le chlorhydrate d'ammoniaque se comporte tout différemment, il se forme un peu d'éthylamine et la plus grande partie du chlorhydrate d'ammoniaque reste intacte.

L'auteur a eu dans ces recherches l'occasion de se servir de la réaction signalée par A.-W. Hofmann pour déceler la présence des amines primaires. Cette réaction consiste à chauffer ensemble une solution alcoolique dans laquelle peut se trouver une base primaire avec du sulfure de carbone et à évaporer la solution.

On traite ensuite le résidu qui doit contenir l'éthylsulfocarbonimate de l'amine primaire avec du chlorure de fer, qui met l'essence de moutarde correspondante en liberté et qu'on reconnaît facilement à l'odeur.

Au moyen de cette réaction, on peut déceler la présence des plus petites quautités d'amine primaire.

Une solution alcoolique contenant 0mgr.09 d'ammoniaque, chauffée avec un peu de sulfure de carbone, donne par addition de chlorure de fer la coloration rouge sang bien connue, en sorte que cette réaction, quoique moins sensible que la réaction de Nessler, peut s'appliquer dans bien des cas pour déceler la présence de l'ammoniaque libre.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 460 et suiv.)

Sur le méthylanthracène et quelques-uns de ses dérivés.

Par M. Otto Fischer.

L'auteur et M. Weiler ont annoncé précédemment que le diméthylphénylméthane se condensait sous l'influence de la chaleur en méthylanthracène.

Lorsqu'on oxyde le méthylanthracène en solution dans l'acide acétique avec de l'acide chromique, on obtient de l'acide anthraquinone-carbonique fondant à 283 degrés et non pas du méthylanthraquinone, comme on pourrait le supposer.

Un acide identique a été dernièrement décrit par MM. Liebermann et von Rath, qui l'ont obtenu par l'oxydation de l'acide anthracène-carbonique.

Lorsqu'on dissout le méthylanthracène dans un excès d'alcool, qu'on y ajoute un peu d'acide nitrique moyennement concentré et qu'on chauffe quelque temps au bain-marie, la

réaction est vive par le fait de l'oxydation de l'alcool. On chauffe jusqu'à ce que les $^2/_3$ de l'alcool soient évaporés et on coule le produit de la réaction dans un peu d'eau. Il se sépare par le refroidissement un précipité jaune, cristallisé, qu'on lave avec de l'eau. Le composé ainsi obtenu, après avoir été lavé, cristallisé dans l'alcool et sublimé, fut soumis à l'analyse.

		Calculé pour $C^{15}H^{10}O^2$ méthylanthraquinone.	Trouvé. I	Trouvé. II
C^{15}	=	81.08	80.79	80.6
H^{10}	=	4.50	4.49	4.6
O^2	=	14.42	.....	....

Le méthylanthraquinone fond à 162-163 degrés. Il se dissout assez facilement dans l'éther, l'acétone, le chloroforme et l'alcool bouillant, difficilement dans l'acide acétique cristallisable et la benzine. Il se sépare de ses solutions sous forme de petites aiguilles jaunes.

Lorsqu'on chauffe le méthylanthraquinone en solution dans le sulfure de carbone avec du brome et dans un tube fermé, on obtient une combinaison bromée bien cristallisée qui, fondue à 180-200 degrés avec de la potasse caustique, donne une matière colorante analogue à l'alizarine.

Cette matière colorante s'obtient le mieux au moyen de l'acide sulfoconjugué.

On chauffe du méthylanthraquinone avec 5 à 6 fois son poids d'acide sulfurique fumant, pendant plusieurs heures, à 250-270 degrés. On coule la solution encore chaude dans de l'eau, on neutralise avec du carbonate de baryte ou de la craie, on fait bouillir plusieurs fois le sel de baryte ou de chaux avec de l'eau et on filtre. On décompose la solution avec du carbonate de potasse et on évapore à sec la solution filtrée. On fond le sel de potasse à 200 degrés avec de la potasse caustique ; le produit de fusion présente les mêmes phénomènes de coloration que le produit de fusion dans la préparation de l'alizarine. On précipite la matière colorante au moyen de l'acide chlorhydrique.

Il se sépare des flocons jaunes qu'on purifie le mieux par sublimation ; ils subliment au-dessus de 200 degrés en cristaux rouges.

On peut également purifier cette substance en la faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool ou l'acétone. Elle a donné à l'analyse les résultats suivants, qui lui font assigner la formule de la méthylalizarine $C^{15}H^{10}O^4$.

		Calculé.		Trouvé.
C^{15}	=	70.87	pour 100.	71.12
H^{10}	=	3.94	—	3 83
O^4	=	25.19	—	.....

La méthylalizarine se dissout dans les alcalis avec une couleur bleu violet. Les sels de chaux et de baryte donnent dans ses solutions des précipités bleus.

La méthylalizarine fond à 250-252 degrés.

Elle teint les tissus mordancés au fer ou à l'alumine, comme l'alizarine.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 675 et suiv.)

Sur le binitrocrésol.

Par M. J. Piccard.

On vend en Suisse, sous la désignation de *surrogat du safran,* une poudre rouge cinabre, au moyen de laquelle on colore le lait, le beurre et le fromage en jaune. Ce composé, soumis à l'analyse après avoir été purifié par quelques cristallisations, fut reconnu pour le sel de potasse du binitrocrésol fondant à 84 degrés.

		Calculé pour $C^7H^5KN^2O^5$.	Trouvé.
C	=	35.58	35.61
H	=	2.12	2.49
K	=	16.56	16.62
N	=	11.86	12.20
O	=	33.88	.....

Le binitrocrésol possède la formule :

$$C^6H^2(NO^2)_2 \left\{ \begin{array}{l} - CH^3 \\ - OH \end{array} \right. .$$

En consultant la littérature du binitrocrésol, l'auteur a vu qu'il avait probablement entre les mains le même binitrocrésol que celui obtenu par MM. Beilstein et Kreusler, en faisant agir l'acide nitrique sur le xylène, obtenu également par MM. Martius et Wichelhaus par l'action de l'acide nitreux sur la toluidine, etc.

Un second binitrocrésol est, d'après MM. Martius et Wichelhaus, la partie principale du jaune Victoria.

Il diffère du premier par son point de fusion, qui est à 109-110 degrés. Le surrogat du safran ne contient pas traces de ce second binitrocrésol ; par contre, il contient un binitrocrésol donnant des sels jaunes et fondant à 86 degrés.

Le sel de potasse de ce troisième isomère étant plus soluble que celui qui a été décrit plus haut, passe dans les eaux de cristallisation de ce dernier.

Ces deux sels sont cependant difficiles à séparer, car il arrive un moment où ils cristallisent tous deux. On les sépare le mieux en transformant le premier en sel de baryte peu soluble, et on trouve le sel de baryte du second dans les dernières eaux de cristallisation.

Le binitrocrésol ainsi obtenu se présente sous la forme d'aiguilles jaune pâle qui fondent à 86 degrés en un liquide jaune pâle. Tous ses sels cristallisent facilement. Le sel d'argent est orange jaune; celui de potasse se présente sous la forme de petites aiguilles et paraît cristalliser avec une molécule d'eau.

L'auteur considère ce binitrocrésol comme un troisième isomère, ce qui est en contradiction avec les conclusions d'un travail de M. Wichelhaus sur les différents binitrocrésols, travail dans lequel il rapportait à 2 isomères les binitrocrésols jusqu'alors connus. Le troisième isomère doit être placé entre les deux autres ; il se rapproche du premier par son point de fusion et du second par ses propriétés colorantes et ses rapports de solubilité.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 8e année, p. 685 et suiv.)

SUR L'ANALYSE DE L'ANTHRACÈNE BRUT.

Par MM. Georges E. Davis et T.-H. Davis.

Extrait et traduit de l'anglais, pour le *Moniteur scientifique*, par M. Nestor Gremet.

Quelques recherches qu'on ait faites sur l'analyse industrielle de l'anthracène brut dans notre pays, on a écrit peu de chose sur ce sujet, et aujourd'hui encore on achète ce produit sur des essais purement empiriques, dont les résultats ne méritent qu'une médiocre confiance.

Ainsi, d'après la quantité de matière insoluble laissée par le produit brut dans le sulfure de carbone, d'après son point de fusion tantôt un peu supérieur, tantôt un peu inférieur au point de fusion du produit pur, on calculait sa teneur réelle en anthracène pur.

Or, à notre connaissance, des échantillons, vendus sur la foi de tels essais comme renfermant 56 pour 100 d'anthracène pur, n'en contenaient réellement que 42 pour 100. Il est tout naturel donc que, dans la fabrication de l'alizarine, parfois le rendement reste au-dessous des prévisions, quand on n'a pour se rendre compte de la valeur de la matière première que des procédés d'analyse aussi empiriques.

Nous ne prétendons pas que tous les manufacturiers, acheteurs et vendeurs de ce produit, préfèrent l'essai au sulfure de carbone ; nous savons, au contraire, que beaucoup achètent d'après l'essai *à la quinone* ; mais il n'en est pas moins vrai que cette question n'a pas été suffisamment étudiée, malgré les efforts tentés par plusieurs grands centres industriels pour appeler la discussion sur ce sujet.

La méthode des dissolvants est la première qui ait été employée dans l'analyse de l'an-

thracène; mais pour qui connaît les *habitudes conservatrices* des manufacturiers anglais, il n'y a pas lieu de s'étonner que cette méthode, toute défectueuse qu'elle est, soit encore à l'ordre du jour.

A la température à laquelle les huiles de goudron arrivent dans les réfrigérants, dans la fabrication de l'anthracène, ce produit est en solution; mais bientôt il se sépare par refroidissement de la masse au sein de laquelle il se trouve et entraîne avec lui d'autres substances étrangères telles que des hydrocarbures facilement fusibles. Or, lorsque, par la chaleur ou les dissolvants, ces hydrocarbures sont ramenés à l'état liquide, ils dissolvent une grande quantité d'anthracène pur, indépendamment de la proportion dissoute par le dissolvant lui-même.

Il s'ensuit que l'on obtient des résultats très-différents, suivant que l'on opère sur ce produit brut ou sur ce produit préalablement débarrassé des hydrocarbures facilement fusibles. Ces hydrocarbures dissolvent d'ailleurs beaucoup plus d'anthracène lorsqu'ils sont dissous par le sulfure de carbone que lorsqu'ils sont liquéfiés par la simple action de la chaleur; de sorte qu'il est avantageux de soumettre le produit brut ramolli par la chaleur à l'action d'une forte presse pour en extraire les carbures facilement fusibles avant de le traiter par les dissolvants.

La méthode d'analyse par les dissolvants a été décrite par nous (1), et ses résultats ont été contrôlés par la méthode de l'anthraquinone, laquelle, après les expériences de MM. Luck et R. Lucas, et d'après nos propres recherches, paraît donner des résultats d'une grande exactitude, ainsi que nous le montrerons plus loin.

Examinons pour l'instant la méthode du sulfure de carbone. Cet agent ne dissout pas toutes les impuretés du produit anthracène brut, à moins qu'on ne l'emploie en quantité suffisante pour dissoudre la totalité ou la presque totalité de l'*anthracène pur* contenu dans l'échantillon soumis à l'analyse. Il suit de là que le poids du résidu ne peut donner aucune indication sur la teneur en anthracène pur du produit brut, même en tenant compte du point de fusion de ce résidu.

Cependant, si la proportion d'anthracène pur est d'environ 30 pour 100, la méthode fait connaître assez exactement la valeur du produit brut; mais toutes ces données sont trop empiriques, trop incertaines, pour rendre de réels services dans la pratique.

M. Lucas (2) a fait à ce sujet plusieurs expériences intéressantes. Ayant analysé quelques-uns des résidus insolubles par le sulfure de carbone, il trouva qu'ils contenaient en anthracène pur, pour 100, les proportions suivantes :

I	II	III	IV	V	VI
49.64	53.92	55.64	56.00	59.06	60.00

Nos propres expériences nous donnèrent les résultats suivants :

Anthracène pur, sur 100 de résidu.

I	II	III	IV	V	VI
59.23	36.80	57.60	55.42	63.00	58.12

Beaucoup de ces résidus furent analysés par la méthode de l'anthraquinone. Notre plus haut résultat fut 63.0 pour 100, notre plus bas 36.80.

Nous avons constaté, en outre, que la méthode du sulfure de carbone donne des résultats approchant de la réalité, lorsque la teneur en anthracène pur est en moyenne de 30 pour 100. Cette particularité provient de la solubilité de l'anthracène dans le sulfure de carbone. Nous allons étudier cette solubilité et montrer comment elle peut affecter les résultats de l'analyse.

Dans la méthode du sulfure de carbone, on traite 10 grammes de matière avec 60 centimètres cubes ou 76 grammes de ce dissolvant.

Or, Kopp et Bolley, dans leur *Traité sur les matières colorantes du goudron*, avancent que

(1) *Chemical News*, t. XXIX, p. 169.

(2) *Chemical News*, t. XXX, p. 190.

100 parties de sulfure de carbone dissolvent 1.7 parties d'anthracène, et le docteur Versmann, 1.5 (1). Nous adopterons le nombre de M. Versmann, parce qu'il se rapproche beaucoup de celui que nous avons nous-mêmes trouvé dans nos expériences.

Les 60 centimètres cubes de sulfure de carbone enlèvent donc, en vertu de leur pouvoir dissolvant, 1.14 d'anthracène pur aux 10 grammes de matière brute en contact.

On voit qu'il y a là une cause d'erreur très-grande.

M. Lucas, dans le mémoire que nous avons déjà cité, s'étend beaucoup sur ce sujet, et nos propres expériences confirment les résultats qu'il a fait connaître.

Un échantillon d'anthracène brut, contenant 25.30 pour 100 d'anthracène pur, d'après la méthode de l'*anthraquinone*, fut analysé par le procédé du sulfure de carbone.

Il donna 21.50 pour 100 de matière insoluble, qui renfermait 59.23 pour 100 d'anthracène pur.

Donc, sur 100 de matière brute, $\frac{21.50 \times 59.2}{100} = 12.72$ d'anthracène pur restèrent dans le résidu insoluble, et $25.30 - 12.72 = 12.58$ d'anthracène pur entrèrent en solution dans le sulfure de carbone.

60 centimètres cubes de sulfure de carbone avaient donc dissous 1gr.258 d'anthracène pur.

Une seconde expérience fournit les résultats suivants :

Anthracène pur, total dosé par la méthode de l'anthraquinone : 30.13 pour 100.

Résidu laissé par le sulfure de carbone : 25.20 pour 100.

Anthracène pur contenu dans le résidu : 57.18 pour 100.

Donc, sur 100 grammes de matière brute, $\frac{25.20 \times 57.18}{100} = 14.41$ d'anthracène pur restèrent dans le résidu insoluble, et $30.13 - 14.41 = 15^{gr}.72$ entrèrent en solution dans le sulfure de carbone.

60 centimètres cubes de sulfure de carbone avaient donc dissous 1gr.572 d'anthracène.

On peut conclure de là que, dans les échantillons renfermant une grande proportion d'hydrocarbures facilement fusibles, une erreur compense l'autre ; mais lorsque la matière brute a été privée soit par pression, soit par tout autre moyen de ces mêmes hydrocarbures, l'erreur de solubilité cesse de compenser l'augmentation de substances insolubles dans le sulfure de carbone, et l'on obtient un résultat supérieur à la proportion réelle d'anthracène pur contenu dans le spécimen soumis à l'analyse.

C'est lorsque la teneur moyenne en anthracène pur est d'environ 31 pour 100 que la méthode paraît donner les meilleurs résultats, comme le prouvent les analyses ci-dessous :

	Par CS^2.	
I	31.57	31.17
II	31.19	31.18
III	30.10	29.61
IV	31.24	31.00

Cependant, M. Lucas prétend que les résultats ne sont pas exacts, lorsque la proportion d'anthracène est supérieure à 16 pour 100 ; mais nous croyons ce chiffre trop bas.

Toutefois, avec quelques variétés de goudron, le fait avancé par M. Lucas peut se trouver vérifié, les résultats fournis par la méthode du sulfure de carbone dépendant surtout de la nature du goudron et de la manière dont il a été produit.

Nous nous occuperons maintenant de la méthode d'analyse par l'alcool.

Nous allons voir qu'elle donne des résultats encore moins vrais que la méthode du sulfure de carbone.

Les divers produits constituant l'anthracène brut étant moins solubles dans l'alcool que dans le sulfure de carbone, il en résulte que le résidu est plus considérable, et, par suite, la proportion d'anthracène insoluble plus élevée ; le résidu laissé par l'alcool contient à peu près la même proportion d'anthracène pur que le résidu laissé par le sulfure de carbone.

Dans la méthode par l'alcool, on met 100 grammes de ce dissolvant en contact avec

(1) *Chemical News*, t. XXX, p. 204.

20 grammes du produit brut. L'alcool doit avoir un poids spécifique égal à 0.825 ou 0.840 au plus. Lorsqu'il est d'une densité plus grande, il laisse un résidu plus considérable, ainsi que l'a indiqué le docteur Versmann dans une communication à *the Society of arts* (1).

Ces 400 centimètres cubes enlèvent aux 20 grammes de matière 1.984 d'anthracène pur.

Voyons donc maintenant combien d'anthracène pur est dissous dans une expérience quelconque et combien reste dans le résidu insoluble.

Un échantillon d'anthracène brut, contenant 25.30 d'anthracène pur, traité par l'alcool, nous donna 40.84 pour 100 de résidu.

Ce résidu lui-même renfermait 5.6 pour 100 d'anthracène pur.

Donc, sur 100 de matière brute, $\frac{40.84 \times 56}{100} = 23.19$ d'anthracène pur restent dans le résidu insoluble, et $25.30 - 23.19 = 2.11$ entrent en solution dans l'alcool.

Dans une autre expérience, la matière brute contenait 30.13 pour 100 d'anthracène pur; on obtint par la méthode à l'alcool 30.00 pour 100 de résidu insoluble contenant lui-même 84.4 pour 100 d'anthracène pur.

Donc, sur 100 de matière brute, $\frac{30.00 \times 84.4}{100} = 25.32$ d'anthracène pur restent dans le résidu insoluble, et $30.00 - 25.32 = 4.81$ entrent en solution dans l'alcool.

En opérant, dans chaque cas, sur 20 grammes et 400 centimètres cubes d'alcool, on dissout donc seulement :

1er *cas.* $\frac{2.11 \times 20}{100} = 0.422$ d'anthracène pur;

2e *cas.* $\frac{4.81 \times 20}{100} = 0.962$ —

Or, nous avons dit plus haut que 400 centimètres cubes d'alcool, de densité 0.825 ou 0.840, dissolvent 1gr.894 d'anthracène. Cela nous indique que la présence des impuretés du produit brut diminue le pouvoir dissolvant de l'alcool pour l'anthracène.

Les impuretés de l'anthracène brut ne sont pas solubles au même degré dans l'alcool et dans le sulfure de carbone, les unes étant plus solubles dans l'alcool que dans le sulfure de carbone, et *vice versa*.

Nous nous servirons de ces propriétés pour préparer l'anthracène pur et nous y reviendrons de nouveau dans une autre partie de ce mémoire.

Une solution alcoolique filtrée, provenant d'une analyse qui avait fourni 54.96 pour 100 de résidu, fut étudiée par nous comme suit :

A. 100 centimètres cubes furent évaporés à 100° centigrades; on obtint une masse graisseuse, sale, fondant à 100 degrés environ, et diminuant de poids à cette température.

B. 100 centimètres cubes furent agités avec 100 centimètres cubes de sulfure de carbone et décantés à l'aide d'un entonnoir à robinet. Le sulfure de carbone, par évaporation à 100 degrés, donna un résidu pesant 6gr.258, dont 2.75 étaient solubles dans l'alcool. Ce résidu était brun, solide, graisseux, à la température ordinaire, et parfaitement liquide à 100 degrés.

Une autre solution alcoolique, filtrée, ayant été évaporée à 100° centigrades, on traita 10 grammes du résidu par 60 centimètres cubes de sulfure de carbone. 8 grammes de matière entrèrent en solution et tout l'anthracène dissous primitivement par l'alcool se trouva redissous par le sulfure de carbone. Il resta 2 grammes de résidu soluble dans l'alcool, mais insoluble dans le sulfure de carbone, même employé en grand excès.

Une solution de la matière dans le sulfure de carbone, résultat d'une analyse par la méthode au sulfure de carbone, fut ensuite examinée; on l'évapora à siccité et l'on reprit le résidu par 200 centimètres cubes d'alcool, comme dans une analyse par l'alcool. On obtint un résidu égal aux 27.7 centièmes de la quantité de matière primitivement dissoute dans le sulfure de carbone.

Nous avons dit qu'on trouve avantage, avant d'employer les dissolvants, d'extraire les hydrocarbures facilement fusibles en exprimant la matière brute, à l'aide d'une forte presse,

(1) Voir *Moniteur scientifique*, le mémoire cité, mai 1874, p. 433.

entre des feuilles de papier joseph très-épais. De cette manière, on obtient par les dissolvants un rendement plus considérable.

Voici quelques expériences faites dans ce sens :

40 grammes d'anthracène brut, traités par pression, comme il est indiqué plus haut, donnèrent, pour 100 :

Huile	11.863
Résidu	88.137
	100.00

La matière ainsi débarrassée de la partie huileuse donna 33.12 pour 100 de résidu dans le sulfure de carbone, soit 29.19 pour 100 de la matière totale.

Avant l'expression, on obtenait 27.19 pour 100 de résidu insoluble.

Nous donnons ci-après les résultats fournis par plusieurs autres expériences analogues :

	POUR 100 DE MATIÈRE.				
Numéros.	Huile obtenue.	Résidu obtenu par pression.	Résidu avant l'expression.	Résidu après l'expression.	Résultats rapportés à la matière totale.
1	17.156	82.844	28.58	39 60	32.80
2	20.368	79.632	20.54	30.43	24.28
3	10.916	89.084	24.12	33.93	30.24
4	11.350	88.650	26.73	32.75	29.03

Ces résultats ont une certaine importance, car ils montrent que la méthode par le sulfure de carbone indique dans certains cas une teneur en anthracène inférieure à la teneur réelle, et cela surtout lorsque la matière contient une quantité quelque peu notable d'hydrocarbures facilement fusibles ou d'huiles faciles à extraire par expression.

Les points de fusion, ou mieux les moyennes entre les points de fusion et de solidification de résidus laissés par l'alcool ou le sulfure de carbone, sont déjà un indice de la pureté de ces résidus; mais quoique un point de fusion bas indique que la matière contient une large proportion d'hydrocarbures facilement fusibles, un point de fusion plus élevé n'est pas un indice suffisant de sa pureté.

Les faits suivants viennent à l'appui de cette assertion :

Un résidu obtenu dans le sulfure de carbone contenait 65.056 pour 100 d'anthracène pur; il fondait à 208° centigrades.

Un autre contenait 60 pour 100; il fondait à 210° centigrades.

Cela se comprend, d'ailleurs. Pour élever le point de fusion, il suffit que le produit brut contienne un excès d'hydrocarbures fondant à une température élevée, comme le chrysène, par exemple.

Dans d'autres expériences, certains échantillons contenaient de 1 à 2 pour 100 d'anthracène pur. Cependant, ils fondaient à 225° centigrades.

Comme on l'a montré précédemment, le résidu du sulfure de carbone fond à une plus haute température que le résidu laissé par l'alcool. Cependant l'analyse n'indique pas une différence relative dans la teneur en anthracène pur.

Cette particularité peut être expliquée de la manière suivante : Le sulfure de carbone dissout une plus grande proportion d'hydrocarbures fondant à basse température, tandis que l'alcool ne semble pas avoir un plus grand pouvoir dissolvant pour un hydrocarbure que pour un autre.

Nous croyons bon de rappeler ici qu'en prenant ces températures, il faut se mettre en garde contre une cause d'erreur inévitable : les thermomètres à mercure, généralement comparables entre 0 et 100 degrés, présentent des divergences assez considérables entre 100 et 200 degrés. Il faudra donc corriger leurs indications et les rapporter toutes à celles que donnerait un thermomètre étalon.

En outre, le bain qui contiendra le thermomètre et le tube d'épreuve devra être assez considérable et chauffé très-lentement; alors les résultats fournis pourront être à l'abri de toute critique.

La paraffine peut être employée avantageusement pour former le bain; elle fond à la tem-

pérature voulue et ne donne pas de vapeurs avant 176 degrés; lorsqu'on se sert d'acide sulfurique, les vapeurs qui se dégagent rendent la lecture du thermomètre assez difficile.

Nous donnons ci-dessous un tableau des points de fusion et de solidification d'un certain nombre de résidus obtenus par l'alcool et le sulfure de carbone.

Résidus laissés par l'alcool.

Teneur, pour 100.	Points de fusion.	Points de solidification.	MOYENNES.	DIFFÉRENCES.
53.90	191 degrés.	190 degrés.	190.5	1
48.70	191 —	188 —	189.5	3
44.75	188 —	188 —	188.0	0
38.30	185 —	183 —	184.0	2
41.60	187 —	186 —	186.5	1

Residus laissés par le sulfure de carbone.

Teneur, pour 100.	Points de fusion.	Points de solidification.	MOYENNES.	DIFFÉRENCES.
26.55	205 degrés.	204 degrés.	204.5	1
26.50	211 —	208 —	209.5	3
24.11	210 —	209 —	209.5	1
25.11	211 —	208 —	209.5	3
22.25	210 —	208 —	209.0	2

On le voit, d'après ce tableau, les résidus du sulfure de carbône, bien que fondant à la même température que l'anthracène pur, ne contiennent cependant que 60 pour 100 de ce produit.

Mais c'est assez nous occuper de ces méthodes empiriques; nous allons maintenant étudier celle de M. Luck.

Cette méthode, basée sur la transformation de l'anthracène en anthraquinone, est de beaucoup supérieure aux précédentes et donne des résultats suffisamment d'accord avec la vérité.

Dans la méthode d'analyse de M. Luck, on dissout l'anthracène brut dans l'acide acétique cristallisable et on l'oxyde à l'aide d'une solution acétique d'acide chromique. De l'anthraquinone se forme et reste inaltérée au sein du liquide oxydant.

Mais que deviennent les autres composés constituant l'anthracène brut?

L'anthracène brut peut contenir, outre des huiles faciles à extraire par expression :

1° Naphtaline.... $C^{10}H^{8}$,
2° Acénaphtène.. $C^{12}H^{10}$,
3° Fluorène...... ?
4° Phénanthrène. $C^{14}H^{10}$,
5° Anthracène... $C^{14}H^{10}$,
5° Pyrène....... $C^{16}H^{10}$,
7° Chrysène..... $C^{18}H^{12}$,
8° Rétène....... $C^{18}H^{18}$,
9° Benzérythrène. ?
10° Chrysagène... ?

La naphtaline est facilement oxydable; elle se transforme d'abord en naphtaquinone, puis en acide phtalique. Si quelque trace de cet acide restait mélangée à l'anthraquinone, on l'enlèverait à l'aide d'une solution alcaline diluée.

L'acénaphtène se transforme en acide naphtalique ou naphto-phtalique, dont le sel sodique est très-soluble dans l'eau; l'acénaphtène peut donc être facilement éliminé.

Le fluorène est très-peu connu; mais comme il est associé à l'acénaphtène et qu'il fond un peu au-dessus de 100° centigrades, nous avons tout lieu de penser qu'il est éliminé dans le procédé d'oxydation.

Le phénanthrène, isomère de l'anthracène, est oxydé par la solution chromique et transformé rapidement en phénanthraquinone, qui passe lentement, l'oxydation continuant, à l'état d'acide diphénique, corps analogue à l'alizarine et soluble dans les alcalis étendus.

De l'anthracène, il est inutile de parler longuement : il est transformé en anthraquinone; mais l'oxydation s'arrête là ; l'anthraquinone formé est soluble dans les alcalis étendus.

Le pyrène est attaqué très-énergiquement par la solution chromique ; il se forme de la pyroquinone, qui se transforme elle-même (selon R. Lucas) (1), en présence d'un excès d'oxydant, en une substance soluble dans les alcalis étendus.

Le chrysène est converti par oxydation en chrysoquinone. M. Lucas prétend que, par une digestion prolongée en présence d'un grand excès d'acide chromique, ce produit devient soluble dans une solution alcaline diluée. Nos propres expériences nous ont prouvé qu'il en est ainsi, en effet, pour le chrysène; mais, associé à ce composé, on trouve un autre hydrocarbure moins facilement fusible, et nous doutons que ce dernier corps s'oxyde en présence de l'acide chromique, au moins dans le temps que durent ces sortes d'expériences.

Le rétène, isomère de l'acétylène, se dédouble sous l'influence de la solution acéto-chromique en dioxyrétistène $C^{16}H^{14}O^{2}$ et en anhydride phtalique.

Le dioxyrétistène est une poudre rouge brique qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles plates orangées ; il est peu attaquable par l'acide acéto-chromique et insoluble dans une solution sodique diluée. Au bout d'un temps considérable et en présence d'un grand excès d'acide acéto-chromique, nous pensons que le dioxyrétistène subit une oxydation plus complète et devient soluble dans les alcalis.

Nous n'avons fait, il est vrai, aucune expérience sur du rétène absolument pur; mais nous sommes fondés à exprimer l'opinion précédente par ce fait qu'après un temps suffisant les produits obtenus sous l'influence de l'acide chromique étaient seulement de la couleur jaune pâle caractéristique de l'anthraquinone, et ne donnaient aucun résidu coloré en rouge, même lorsque l'on opérait sur de l'anthracène brut, lequel contient, comme l'on sait, en raison des conditions de sa production, une certaine quantité de rétène.

Le benzérythrène se transforme, selon M. Lucas, en un produit d'oxydation soluble dans les alcalis étendus. On connaît peu le benzérythrène et ses produits d'oxydation ; mais il est très-probable, d'après les expériences de M. Lucas, qu'il n'est pas un obstacle au mode d'analyse proposé par M. Luck.

Le chrysogène entre dans l'anthracène brut pour une proportion plus ou moins grande, selon les échantillons.

Il se transforme en totalité par oxydation en produits complétement solubles dans les alcalis étendus.

Dans certains échantillons d'anthracène brut, on trouve un hydrocarbure vert sombre, beaucoup moins soluble dans l'acide acétique cristallisable que les autres constituants de l'anthracène.

Cet hydrocarbure fond à 271° centigrades et s'oxyde très-difficilement lorsqu'il n'est pas entièrement dissous ; même en solution, il résiste à l'oxydation pendant un temps très-long. Heureusement, cet hydrocarbure se rencontre rarement et sa présence au milieu des autres hydrocarbures peut être d'ailleurs facilement constatée.

Afin d'essayer la méthode de M. Luck, nous commençâmes par préparer de l'anthracène pur ; cette opération présente de grandes difficultés, comme nous avons pu nous en rendre compte par nos propres expériences.

Après nous être débarrassés des hydrocarbures les plus fusibles de l'anthracène brut et de quelques autres fondant à une température assez élevée, nous fîmes bouillir le produit résultant avec une solution alcoolique d'acide picrique ; mais cette méthode ne nous ayant pas donné d'anthracène pur, nous l'abandonnâmes.

La cause de notre insuccès provient de ce que l'acide picrique forme des composés cristallisés avec l'acénaphtène, le chrysène, et probablement le benzérythrène.

Tous les échantillons d'anthracène brut ne peuvent servir à la préparation de l'anthracène pur. C'est ainsi qu'après avoir essayé pendant près de deux mois de préparer l'anthracène pur à l'aide d'un certain spécimen d'anthracène brut, nous fûmes obligés d'y renoncer. Alors

(1) *Chemical News*, t. XXX, p. 190.

nous recommençâmes nos recherches sur un autre échantillon. Cette fois, nous fûmes plus heureux et nous obtînmes le produit pur cherché sans trop de difficultés.

Le premier échantillon marquait 56 pour 100 d'anthracène pur par la méthode du sulfure de carbone et 39.016 par la méthode de l'anthraquinone ; le dernier contenait 41.083 d'anthracène pur et marquait 60 pour 100 par la méthode du sulfure de carbone.

Nous fîmes dissoudre une grande quantité de ce dernier échantillon dans une proportion de sulfure de carbone un peu moindre que celle employée dans une analyse par ce dissolvant. Puis nous filtrâmes à l'aide de la pompe Bunsen et nous lavâmes sur le filtre avec du sulfure de carbone jusqu'à ce que le liquide filtrât incolore ; le résidu laissé sur le filtre fut desséché sous l'action de la pompe Bunsen, qu'on laissa à cet effet fonctionner aussi longtemps qu'il fut nécessaire. Le liquide clair, évaporé à siccité, laissait un résidu fondant à 100 degrés et contenait 14.021 pour 100 d'anthracène pur, ce qui montrait qu'il s'était dissous plus d'impuretés dans cette expérience que dans une analyse ordinaire au sulfure de carbone.

Le résidu, abandonné sur le filtre, contenait 70.192 pour 100 ; on le fit chauffer à 30 degrés avec des huiles de pétrole légères et l'on filtra à chaud. La liqueur obtenue avait par transparence une couleur jaune brun ; par refroidissement, elle laissa déposer un peu d'anthracène coloré par du chrysogène. Le résidu sur le filtre fut lavé avec du pétrole jusqu'à ce que les liqueurs de lavages passassent incolores ; puis on le dessécha à la pompe Bunsen. On le traita ensuite par l'éther chaud, on filtra de nouveau et on lava sur le filtre avec de l'éther chaud jusqu'à ce que ce dissolvant passât incolore.

Cette solution éthérée fut placée dans une cornue et on distilla jusqu'à ce qu'on eût obtenu les trois quart du liquide. Le reste fut évaporé au bain-marie et donna un résidu blanc, d'aspect graisseux, contenant 9.039 pour 100 d'anthracène pur. Le résidu laissé par l'éther sur le filtre, bouilli avec de l'alcool en grand excès et filtré, donna un nouveau résidu vert foncé contenant 82.176 pour 100 d'anthracène pur.

Ce résidu, mélangé avec d'autres semblables (contenant de 80 à 90 d'anthracène pur), lavé à diverses reprises avec de l'alcool, du sulfure de carbone, de l'éther, donna un produit qui renfermait 90 pour 100 d'anthracène pur.

Ce produit fut alors sublimé avec précaution : la matière colorante verte se carbonisa et la majeure partie du chrysogène; le sublimé, après avoir été lavé à l'alcool et à l'éther chauds, contenait 97.875 pour 100 d'anthracène. On le fit dissoudre dans un excès d'alcool bouillant, on filtra bouillant et on laissa cristalliser. Les cristaux furent enfin lavés à l'alcool froid et desséchés à 100° centigrades.

Analysés, ils donnèrent les résultats suivants :

	Anthracène pur, pour 100.
Analyse 1............	99.124
— 2............	99.506
— 3............	99.477
Moyenne.............	99.369

Nous donnons ci-dessous les points de fusion de ces échantillons :

	Degrés centigrades.		
1....................	212.5	T. H. D.	Bain d'acide sulfurique.
2....................	212.0	T. H. D.	
3....................	212.8	G. E. D.	Bain de paraffine chauffé lentement.
4....................	212.8	G. E. D.	

Dans la 3ᵉ et dans la 4ᵉ expérience, l'anthracène était placé dans l'espace annulaire très-étroit compris entre deux tubes de verre mince, de diamètres presque égaux et emboîtés l'un dans l'autre. Afin de répartir mieux la chaleur, le tube inférieur était rempli de mercure dans sa partie inférieure.

Une petite quantité de cet anthracène fut scellée à l'air dans un tube de verre, qu'on plongea ensuite par sa partie inférieure dans un bain-marie. On observa une très-faible sublima-

tion au bout de quatre heures; mais, dans tous les cas, le produit ainsi sublimé ne paraissait présenter aucune forme cristalline bien déterminée. On recommença cette même expérience, mais en faisant le vide à l'aide d'une pompe de Sprengel avant de fermer le tube. Cette fois, on obtint une sublimation très-nette formée de cristaux lamelliformes, bien définis, à six pans. Il est intéressant aussi de remarquer que de l'anthracène contenant moins de 99.3 pour 100 d'anthracène pur, sublimé de cette manière, donna des cristaux tabulaires à quatre et cinq pans, différents par conséquent de ceux obtenus avec l'échantillon marquant 99.3 pour 100 à la méthode de l'anthraquinone.

Afin d'étudier le procédé aussi sérieusement que possible, nous fîmes encore les expériences suivantes.

Nous examinâmes d'abord six échantillons d'anthracène; ils nous donnèrent les résultats indiqués ci-dessous :

Numéro de l'échantillon.	MÉTHODE DE L'ANTHRAQUINONE. Anthracène, pour 100.
1	19.842
2	23.020
3	41.477
4	39.444
5	14.021
6	9.039

α. Puis nous fîmes un mélange contenant 1 gramme de chacun de ces échantillons; l'analyse nous indiqua que ce mélange contenait en anthracène pur, pour 100 de matière :

1re analyse	24.166
2e —	24.210

La teneur moyenne arithmétique du mélange étant égale à 24.474.

β. Nous mélangeâmes 2 grammes du n° 3 avec 3 grammes du n° 5; nous trouvâmes :

	Anthracène, pour 100.
1re analyse	25.333
2e —	25.279

Moyenne arithmétique du mélange = 25.003.

γ. 1 gramme du n° 4 et 4 grammes du n° 6 donnèrent :

1re analyse	15.000
2e —	14.876

Teneur moyenne arithmétique du mélange : 15.120 pour 100.

δ. 0gr.5 du n° 4 et 0gr.5 d'anthracène pur donnèrent 70.00 pour 100, au lieu de 69.729, teneur moyenne arithmétique du mélange.

Nous donnons en outre ci-après des résultats d'analyses obtenus avec les mêmes échantillons par la méthode de l'anthraquinone, par divers chimistes, A., B. et C., travaillant dans leurs laboratoires respectifs, à l'insu l'un de l'autre et avec leurs propres réactifs :

	A	B	C
1	31.17	31.64	.....
2	30.87	31.18	.....
3	.....	65.05	65.03
4	.....	38.91	39.44

Nous avons montré par tout ce qui précède que la méthode bien exécutée fait connaître la valeur réelle des produits; nous allons indiquer maitenant quelles sont les précautions à prendre.

Dans l'emploi de ce procédé, on doit avoir à sa disposition :

1° De l'acide acétique cristallisable, aussi concentré que possible;

2° De l'acide chromique. Cet acide peut être obtenu facilement en grands cristaux très-purs; il doit être exempt de sel de plomb et de toute matière impure insoluble. La méthode

de préparation indiquée par Thorpe dans son analyse quantitative ne donne pas de bons résultats.

L'oxydation doit être faite dans un flacon de 200 centimètres cubes de capacité, fermé avec un bouchon en caoutchouc percé de deux trous, l'un pour laisser passer une pipette à robinet, l'autre un tube de 1 mètre de long qui sert de condenseur et prévient les pertes d'acide acétique. Dans le principe, nous opérions à vase ouvert; mais nous avions une perte considérable d'acide acétique. Nos expériences et celles de M. Lucas nous ont amenés à adopter la disposition précédemment décrite. C'est, croyons-nous, la plus avantageuse.

Nous filtrâmes à l'aide de la pompe Bunsen afin de gagner du temps ; en outre, les lavages se font mieux et avec moins de liquide, et les résidus sont desséchés ainsi avec facilité.

DÉTAIL DU PROCÉDÉ.

Nous avons déjà décrit ce procédé, mais sans entrer dans aucun détail. Aussi nous croyons utile de le développer ici plus longuement et d'indiquer les précautions à prendre pour obtenir de bons résultats.

La matière brute doit être parfaitement broyée, réduite en poudre et bien mélangée.

L'échantillon doit être choisi avec soin, de manière à représenter aussi exactement que possible la valeur moyenne de la masse totale. Cette prise d'essai ne présente aucune difficulté lorsque l'article à analyser est de bonne qualité, a été exprimé à chaud, et se présente en masses nettement cristallines et sans cohésion ; mais il n'en est plus ainsi lorsque le produit est de qualité inférieure et d'aspect graisseux ; la prise d'essai exige alors de grandes précautions.

On prend un échantillon de 1 gramme, on le jette dans un flacon de 200 grammes de capacité, on ajoute 50 grammes d'acide acétique cristallisable et l'on ferme avec un bouchon de liége muni de tubes à dégagement.

Puis on place le tout sur une plaque chaude, jusqu'à ce que toute la matière brute soit dissoute.

La dissolution peut être lente et même incomplète. Dans ce dernier cas, on filtre bouillant le contenu du flacon et on lave sur le filtre avec de l'acide acétique également bouillant. On met alors dans une pipette 15 grammes d'acide chromique dissous dans 2 centimètres cubes d'eau et 10 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, et l'on verse cette solution chromique goutte à goutte dans la solution bouillante du flacon. Les échantillons les plus riches n'exigent pas 15 grammes d'acide chromique ; mais il est bon d'employer un grand excès de cet oxydant pour le succès de l'opération.

Le flacon doit être maintenu bouillant pendant au moins trois heures (suivant M. Lucas) et même quelquefois pendant quatre heures. Nous pensons que, quel que soit l'essai, on peut toujours laisser la digestion se prolonger pendant quatre heures sans aucun inconvénient ; cette opération n'exige quelque attention que pendant la première demi-heure, alors qu'on ajoute goutte à goutte l'acide chromique.

Après une oxydation suffisante, qui, dans la plupart des cas, sera obtenue au bout de quatre heures, on laisse refroidir la solution et on l'additionne d'eau jusqu'à obtenir un volume de liquide égal à 200 centimètres cubes. Après une nuit de repos, le contenu du flacon est jeté sur un filtre, soigneusement lavé à l'eau une première fois, puis avec une solution de soude étendue ($d = 1.04$), puis une seconde fois à l'eau. L'anthraquinone ainsi purifiée est desséchée à 100° centigrades et pesée.

Le poids trouvé doit être augmenté de $0^{gr}.01$, à cause de la solubilité de la quinone dans l'acide acétique ; cette somme, multipliée par 0.8556, donne l'anthraquinone correspondante.

Quelques personnes ont critiqué ce procédé, quant à l'addition de $0^{gr}.01$, par laquelle on tient compte de la solubilité de l'anthraquinone dans l'acide acétique. Pour nous, nous ne voyons pas pourquoi on ne ferait pas cette correction, puisque la quantité d'anthraquinone dissoute par l'acide acétique est constante et exactement déterminée. Nos propres expériences s'accordent d'ailleurs avec celles de M. Luck. Comme lui, nous avons trouvé que l'acide acétique pur dissout 0.009 d'anthraquinone, et les liqueurs contenant le même acide et les produits d'oxydation 0.01 centième.

Avant de faire la tare des filtres employés dans le procédé que nous venons d'indiquer, on devra les laver avec de l'acide acétique, puis avec de l'eau, puis avec une solution sodique étendue, les traiter une dernière fois à l'eau et les dessécher à 100 degrés. On les met ainsi dans les conditions où ils se trouvent après filtration de la quinone et l'on évite ainsi toute cause d'erreur dans les pesées.

L'anthraquinone doit avoir une couleur jaune très-pâle. Si la teinte était légèrement orangée, cela indiquerait la présence de la phénanthraquinone. Dans ce cas, ce qu'il y aurait de mieux à faire, ce serait de recommencer toute l'opération et de pousser plus loin cette fois l'oxydation. On obtiendrait alors très-probablement la couleur jaune pâle de l'anthraquinone.

Toutefois, dans la matière pourrait se trouver l'hydrocarbure vert, fondant à 271 degrés, et ce composé résisterait certainement à l'oxydation. Heureusement, il est peu soluble dans l'acide acétique et peut par suite être en majeure partie éliminé par filtration.

Ce composé se rencontre d'ailleurs assez rarement.

Nous donnons ci-après, sous forme de tableau, un certain nombre de résultats d'analyse fournis par les trois procédés. On pourra ainsi d'un seul coup d'œil se rendre compte du complet désaccord de ces trois méthodes.

Numéros.	Alcool $d = 0.830$.	Sulfure de carbone.	Anthraquinone.
1	37.782	26.375	27.810
2	56.120	42.220	34.880
3	43.000	33.460	28.200
4	36.450	22.000	23.300
5	37.340	23.500	24.000
6	36.730	23.300	23.950
7	35.620	19.900	22.500
8	38.740	25.900	24.950
9	39.150	29.400	26.200
10	52.800	40.500	32.940
11	73.000	56.600	39.444
12	71.452	54.400	39.016

Nous espérons que ces observations seront utiles à tous ceux qu'intéresse la question que nous venons de traiter. Pour nous, nous avons surtout visé à obtenir un anthracène donnant 100 pour 100, ou à peu près, d'anthraquinone par la méthode de Luck, et conservant la même forme cristalline lorsqu'on le sublime à basse ou à haute température.

Nous y sommes parvenus enfin et nous restons convaincus que la méthode de Luck, en dépit de toutes les critiques, est une méthode excellente et la seule jusqu'à ce jour qui donne des résultats dignes de confiance.

APPENDICE.

Depuis la publication de notre mémoire, plusieurs chimistes ont reproché au procédé de Luck de donner des résultats trop élevés, par suite d'une oxydation incomplète.

Ces résultats ont été sans doute obtenus par des oxydations faites à la hâte, quoique dans quelques cas, comme nous l'avons observé nous-même, on puisse, sans précipiter l'opération, obtenir un chiffre trop élevé.

Pour obvier à ces difficultés, MM. Meister Lucius et Bruning, ont publié la circulaire suivante, que nous ne pouvons mieux faire que de reproduire entièrement :

« On a mis en doute l'exactitude de notre méthode d'analyse de l'anthracène, disant que, par une oxydation incomplète, on pouvait obtenir avec certains échantillons des résultats trop élevés.

« Certains échantillons contiennent des impuretés qui résistent à l'action de l'acide chromique, et nous nous sommes efforcés de trouver un procédé capable d'effectuer l'oxydation complète et l'élimination de ces corps, de telle sorte qu'il ne reste que de l'anthraquinone pure.

« Ce procédé est le suivant :

« La solution de l'échantillon dans l'acide acétique et l'oxydation par l'acide chromique se font comme nous l'avons décrit dans notre première circulaire. L'anthraquinone ainsi ob-

tenue, lavée à l'eau seulement, est enlevée du filtre avec 1 ou 2 centimètres cubes de lessive de potasse caustique; on recueille cette solution dans une capsule et on la fait bouillir avec 1 centimètre cube de solution de permanganate de potasse, en agitant avec soin. Si le caméléon se décolore, on en ajoute de nouveau jusqu'à ce qu'il y en ait un excès. Après refroidissement, on acidule le liquide par l'acide sulfurique et on ajoute quelques cristaux d'acide oxalique, ce qui opère la solution des composés de manganèse précipités. On recueille alors l'anthraquinone sur un filtre, on la lave d'abord avec de l'eau, puis avec de la soude étendue, puis avec de l'eau, et on la dessèche enfin à 100° centigrades. Le traitement de l'anthraquinone par le permanganate de potasse n'exige qu'un temps assez court et assure la complète élimination de toutes les impuretés. Nous considérons ce traitement comme un perfectionnement essentiel de notre procédé.

« Pour éviter les erreurs provenant de l'emploi de filtres tarés à la manière ordinaire, voici comment on doit opérer : On plie ensemble deux filtres d'égale grandeur, on coupe la pointe de l'un d'eux, de celui qui est à l'extérieur, de façon à mettre à nu environ 1c.27 du filtre intérieur. On équilibre alors les deux filtres sur une balance en rognant avec des ciseaux celui qui est le plus lourd, puis on les replace l'un dans l'autre et l'on filtre avec ce système. Après lavage et dessiccation, on pèse en se servant du filtre extérieur pour faire équilibre au filtre intérieur.

« Les avantages de cette méthode sont qu'elle obvie aux erreurs qui pourraient résulter : 1° de la dissolution de la matière du papier; 2° de l'enlèvement d'une certaine portion du papier par le grattage au moyen du couteau; 3° d'une inégale absorption d'humidité pendant la pesée. »

En ajoutant cet appendice à notre mémoire, nous devons dire que nous n'avons pas fait l'essai de ces perfectionnements; mais nous espérons bientôt les vérifier en opérant sur l'hydrocarbure vert, si difficilement oxydable par l'acide chromique.

LEÇONS SUR LA FABRICATION DE LA BIÈRE

CONSIDÉRÉE

AU POINT DE VUE CHIMIQUE (1).

Faites à la Société des arts, de Londres, par le docteur J. GRAHAM.

(SUITE ET FIN.)

VII.

Dans notre dernière séance, j'ai appelé votre attention sur la nature des fermentations telles qu'on les pratique dans plusieurs parties de l'Europe, et je vous ai signalé que, dans les pays voisins, ces fermentations étaient mises en train ou lancées à une température élevée ou même quelquefois très-élevée, d'où résultait une grande rapidité dans l'accomplissement de l'opération. D'autre part, j'ai traité avec quelques détails du procédé bavarois de fermentation qui, sous le rapport du temps, est l'opposé de celui qui est adopté à Londres, et se fait remarquer par sa basse température et par la lenteur de sa marche. Entre ces deux systèmes extrêmes se placent ceux de Burton et d'Édimbourg; et, après vous les avoir fait connaître, j'ai traité de la clarification que les praticiens opèrent, vous le savez, de diverses manières. Certains ont l'habitude d'écumer le moût superficiellement, et se servent ou non, suivant le cas, de cuves ou carrés fixes, dans le but d'éliminer la levûre du brassin de la façon la plus complète. D'autres placent le moût dans de petits récipients ou foudres appelés, à Londres, *pontons*, et qui ont ordinairement une assez grande capacit.é Quelques-uns, enfin,

(1) Voir le *Moniteur scientifique*, livr. 390, p. 531-538; livr. 391, p. 618-626; livr. 392, p. 757-767; livr. 394, p. 899-909, et livr. 396, p. 1104-1113; livr. 401, p. 462-472.

comme à Burton, emploient des barils unis les uns aux autres, et dans lesquels ils ont soin de maintenir le liquide à un même niveau. Je vous ai fait observer que, dans ce cas particulier, il se produisait une pression un peu supérieure à celle de l'atmosphère. Je vous ai ensuite dit quelques mots sur le système des carrés ou cuves en pierre usité dans le Yorkshire, et qui, s'il n'est peut-être pas économique, présente cependant de l'intérêt comme procédé d'écumage et de réglage de la température. Toutes ces différentes méthodes me paraissent propres à fabriquer de bonne bière, mais le résultat dépend surtout, je n'ai pas besoin de le dire, des soins et de l'intelligence que chaque brasseur apporte dans ses opérations. En somme, s'il m'est permis de faire une remarque, sans toutefois préjuger la question, je suis d'avis que l'arrangement le plus simple serait d'effectuer les premières phases de la fermentation dans les cuves, ronds ou carrés, et de la compléter ensuite dans les carrés fixes. A tous les points de vue, cette méthode me paraît être excellente et n'entraîner qu'une proportion relativement minime de déchet. Seulement, il faut avoir bien soin, quand on se sert de ce procédé, de maintenir une couverture d'acide carbonique au-dessus de la bière contenue dans le carré; on doit, en d'autres termes, porter le brassin dans la cuve fixe avant qu'il ait perdu toute vitalité et qu'il soit *mort*. Je n'ai pas à m'occuper de l'efficacité de ces divers systèmes et me garderai de préconiser l'adoption de l'un à l'exclusion de l'autre; c'est aux hommes pratiques de faire leur choix, car ils sont spécialement intéressés dans la question.

En ce qui concerne le côté chimique, je ne cesserai de répéter qu'un procédé rapide, qu'il s'applique à la fabrication de la bière ou de tout autre produit, n'est pas toujours accompagné de résultats également bons. Il est très-vrai que cette rapidité dans les opérations convient parfaitement au commerce courant, qui a besoin de ne pas laisser son capital endormi; mais, en été, l'application de ces températures élevées expose parfois, malgré toutes les précautions, à des pertes considérables, car la bière ainsi fabriquée devient sûre très-souvent peu de jours après son expédition; j'ai été malheureusement témoin d'un grand nombre d'exemples semblables. Peut-être n'est-il pas possible, dans les conditions actuelles, de changer ce mode expéditif de fabrication et de se garantir contre l'impureté de la levûre qui résulte sans aucun doute de ce système de fermentation; mais s'il est impossible de réformer tout à la fois, on peut au moins fermenter une portion du moût à une température basse et se servir de la levûre ainsi obtenue pour opérer la fermentation de l'autre partie du brassin. Les fabricants qui se livrent spécialement à la fabrication des bières de conserve ne doivent pas perdre de vue qu'il leur est absolument impossible de produire, au moyen d'un procédé rapide d'aucun genre, une bière de qualité supérieure, comme il est impossible à tout vigneron français de produire en peu de temps les grands vins, Laffitte ou Château-Margaux, et à tout vigneron allemand les excellents Rauenthaler, Steinberger ou Rudesheimer. Je vous ai ensuite entretenu des produits chimiques, si précieux et si importants, que l'on utilise en brasserie, à savoir : de l'acide sulfurique, fixe ou libre, du chlorure de chaux ou poudre à blanchir et de la chaux vive même, en vous signalant l'importance du premier comme absorbant d'oxygène et des deux autres comme matières propres à la clarification. Je vous ai fait observer ensuite qu'il arrive souvent, surtout dans cette contrée, que les bières mal traitées deviennent sûres, et qu'il est alors nécessaire d'employer des matières qui contiennent de la chaux vive ou d'autres acides neutralisants, et même, en certains cas, de l'acide sulfurique.

Si je m'en souviens bien, je me suis servi de l'expression *antacides* pour désigner ces substances, et ce sont, en effet, au point de vue chimique, de véritables antacides; mais on m'a fait remarquer, et je vous en avertis, que l'emploi de ce mot pourrait à tort faire confondre ces produits avec ceux que fabrique sous ce nom une Compagnie particulière et qui sont destinés à réduire l'acidité des bières. Lorsque je vous ai parlé des conditions dans lesquelles les bières pouvaient devenir mauvaises et de la nécessité qui s'ensuivait d'employer ces matières chimiques pour les améliorer, je vous ai dit en propres termes que, *moins vous auriez à vous en servir et mieux cela vaudrait*, et par là j'entendais non pas proscrire l'emploi de ces produits quand la bière se trouve altérée, mais vous engager à étudier attentivement l'état hygiénique de votre première fermentation afin d'éviter le danger. Je dois ajouter que la fabrique qui applique le mot *antacide* à ses produits n'emploie pas la chaux vive ordinaire

pour neutraliser l'acidité dans la bière, mais prépare de l'hydrate de chaux par un procédé bien plus coûteux, en précipitant une solution de chlorure de calcium au moyen d'une solution de soude caustique. Cette chaux, ainsi précipitée, est ensuite bien lavée et mélangée, je crois, avec du sulfite neutre de chaux. On emploie également le carbonate de soude, le carbonate de potasse et autres substances pour neutraliser l'acidité des bières. En somme, tous ces moyens ne sont que des palliatifs ou de purs remèdes; je n'en conteste pas la plus ou moins grande efficacité, mais je ne cesserai de vous répéter qu'il est bien préférable de pouvoir s'en passer. Quand on est malade, on doit prendre ce qu'ordonne le médecin, mais il vaut bien mieux n'avoir pas besoin de ses services.

Je vais maintenant décrire sommairement un procédé proposé par un chimiste éminent, M. Pasteur, et par lequel on produirait des bières saines, excellentes, de bonne conserve et d'un arome délicat, à presque toutes les températures ordinaires. Ce système a pour principe d'opérer la fermentation à l'abri du contact de l'air; il a été adopté, m'a-t-on dit, en France, par une grande Compagnie qui se propose de l'exploiter sur une très-vaste échelle. Les moûts, après leur cuisson, sont refroidis dans des vases clos, et fermentent, lorsque leur refroidissement est complet, par addition de ferments. Pendant qu'ils se refroidissent dans ces récipients fermés, ils ne sont pas laissés un instant exposés au contact de l'air, car les récipients eux-mêmes sont remplis de gaz acide carbonique parfaitement pur de tous germes. Dès que le moût est suffisamment froid, on ajoute le ferment; la fermentation se développe et, quand elle est terminée, on soutire la bière dans des barils. Cette méthode nécessite une disposition tout à fait différente de celles que nous connaissons, elle est si compliquée que je n'ose pas vous en donner ce soir les détails, et je me demande si, à moins de modifications pratiques considérables, elle pourrait être adoptée par tout brasseur qui désire naturellement gagner de l'argent. Il me paraît que l'avantage principal du procédé Pasteur est d'opérer complétement la fermentation à la température de 26 à 32 degrés centigrades, sans avoir à craindre la production du ferment acide lactique ou de toute autre action nuisible des *bactéries;* mais il me semble que nous pouvons aussi fabriquer d'excellentes bières, saines et de bonne conserve, en modifiant légèrement notre procédé dans le sens que je vous ai signalé; car la bière de M. Pasteur, après tout, avec son arôme délicat et ses qualités meilleures de bonne conservation, est aussi susceptible que la nôtre de recevoir des germes de l'atmosphère, parce que, du moment où l'on enlève la bonde du baril ou le bouchon de la bouteille, elle peut s'imprégner de la même manière que la nôtre des ferments qui sont en suspension dans l'air.

Je m'occuperai maintenant, dans l'intérêt de ceux qui se livrent au commerce de la bière en bouteilles, d'un ou deux points qui me paraissent offrir beaucoup plus d'avantage que la méthode de fermentation de Pasteur. Je vous ai dit que l'embouteilleur pouvait avoir besoin d'employer le système allemand de nutrition lente, et, comme il est illégal de faire en ce cas usage de sucre, j'ai proposé de demander au brasseur la fourniture d'un baril, ou plus, de moût excessivement riche en matière sucrée, et qui ne contiendrait naturellement que très-peu d'extrait de malt. J'avais oublié d'ajouter que le moût doit être fortement chargé de bisulfite de chaux. Si vous nourrissez votre bière en barillet avec un peu de ce liquide particulier, — la petite quantité de bisulfite qui s'ajoutera dans chaque baril aura plutôt de bons effets que de mauvais, — vous aurez l'avantage d'enrichir lentement la masse entière et de ne pas vous mettre en contravention avec les lois anglaises. Quand je propose de charger fortement ce moût sucré de bisulfite de chaux, c'est afin d'éviter le danger de sa fermentation spontanée. Si l'on ne prenait pas cette précaution, le liquide se mettrait à fermenter et cette action finirait par occasionner la rupture du récipient. Le commerçant de bière en bouteilles doit aussi se garantir contre les pertes sérieuses, qui sont les conséquences assez multipliées du commerce d'exportation.

Si l'on vient à chauffer à une température voisine de 48 à 60 degrés centigrades de la bière renfermant des cellules de ferment, ces *torula cervisiæ* dont je vous ai parlé, on remarque que ces germes sont détruits. Il y a quelques années, M. Pasteur, traitant la question du commerce des vins dans le midi de la France, a découvert que la plupart des pertes sérieuses qui frappent les vignerons sont dues à des ferments qui sont ou des *bactéries* fili-

formes ou des organismes en forme de chapelet. Il a aussi démontré que tous ces corps, ainsi que les cellules alcooliques du vin, périssaient à une température de 60 degrés et même de 48°.88 C. En Allemagne, Lerhmer a fait, il y a quelques années, des expériences tout à fait semblables. Cependant, autant que je le sache, on s'est occupé fort peu jusqu'à ce jour, et je crois même pas du tout, d'appliquer ces principes au commerce de la bière en bouteilles; aussi ai-je préparé quelques expériences, dans le but de vous faire saisir les avantages considérables que pourraient retirer les praticiens de l'emploi soigneusement fait du remarquable procédé de M. Pasteur.

La méthode est très-simple. On commence par mettre la bière du tonneau en bouteilles et l'on bouche avec un bouchon paraffiné, qui n'est autre chose qu'un bouchon saturé de cire de paraffine; par ce moyen, on évite la perte qui résulte de nos bouchons de gros volume, qui sont insuffisants pour garantir de la pression. Cela fait, il faut procéder à la destruction des ferments qui se trouvent dans la bière même; car, pour si claire qu'elle soit, elle renferme toujours de petites cellules flottantes de levûre. D'un autre côté, si vous mettez en bouteilles et chauffez à une température convenable de la bière qui ne contient pas une proportion suffisante d'acide carbonique, vous aurez une boisson très-désagréable à boire, parce que la bière, après tout, doit être plus ou moins effervescente. Il est donc indispensable pour le marchand d'avoir chacune de ses bouteilles chargée d'acide carbonique; il y parviendra d'une manière très-simple en laissant reposer tout uniment ses bouteilles jusqu'à ce qu'il se soit produit assez d'acide carbonique dans la bière par suite d'une autre fermentation, ce dont il pourra s'assurer parfaitement au bout de deux ou trois semaines en débouchant une bouteille et en voyant si sa bière est suffisamment effervescente. S'il en est ainsi, si elle contient assez d'acide carbonique, il devra alors chauffer les bouteilles jusqu'à la température d'environ 60 degrés centigrades. D'un autre côté, si le commerçant, ayant de la bière très-plate, se trouvait pressé par le temps et obligé de la mettre en bouteilles et de l'exporter immédiatement sans pouvoir attendre deux ou trois semaines, il aurait encore la ressource d'introduire de l'acide carbonique au moyen de l'appareil ordinaire à gazer les liquides et de chauffer ensuite les bouteilles jusqu'à 60 degrés centigrades. Dans la plupart des cas, et je dirai même dans tous, à moins que la fermentation naturelle n'ait été trop abandonnée à elle-même et poussée trop loin, les bouteilles seront assez fortes pour supporter la pression produite par la bière. Il pourrait cependant arriver qu'il n'en fût pas ainsi, et il conviendrait alors, dans le doute, d'égaliser les températures extérieure et intérieure, en chauffant simplement les bouteilles dans un récipient fermé qui contiendrait de l'eau chauffée à une température convenable. Par ce moyen, la pression dans le récipient, rendue égale à celle de de l'intérieur des bouteilles, restera telle lorsqu'on portera la température à 60 degrés centigrades, et ces bouteilles résisteront parfaitement quand même la fermentation de l'acide carbonique serait excessive. J'ai apporté ici des échantillons de différentes bières; la plupart sont épaisses et toutes sont en mauvais état. Je les ai choisies telles, parce que je voulais savoir si, en les chauffant à 60 degrés centigrades, j'augmenterais ou je diminuerais la proportion du précipité. J'ai trouvé que le chauffage de la bière de Burton, à 60 degrés centigrades seulement, avait pour effet de réduire la quantité de matière trouble qui est due aux corps albuminoïdes. La bière d'Édimbourg, traitée de la même manière, a acquis une limpidité sensiblement supérieure, et celle de Burton, que j'ai portée jusqu'à la température de 82°.22 C., ne m'a pas donné, contre toutes mes prévisions, un surcroît de dépôt, mais, au contraire, est devenue plus claire. Cependant, un de mes amis, qui a fait les mêmes expériences sur cette bière de Burton, m'a dit qu'un chauffage trop fort y produisait parfois des nuages. Mais il n'est pas nécessaire de porter la température à plus de 60 degrés, parce que celle de 50 degrés est suffisante, suivant les expériences de Pasteur et de Lehrmer, pour détruire les germes. Voici quelques échantillons d'excellentes bières qui se trouvaient en parfait état au moment de leur mise en bouteilles; seulement elles ne sont pas très-gazeuses, parce qu'elles sont destinées à des pays très-chauds. Quoiqu'elles aient été fabriquées par la Compagnie anglo-bavaroise, elles ne ressemblent nullement à la bière de Bavière dont je vous ai parlé; elles sont, au contraire, alcooliques et présentent, par conséquent, le caractère spécial des bières anglaises.

Quant au traitement des bières dans les tavernes et les restaurants, à part le procédé de nourrissement, je ne vois pas trop ce que l'on pourrait conseiller. Au reste, j'ai entendu dire que cette méthode était pratiquée par certains débitants, mais qu'ils se servaient de mélasses, et que dans l'idée de nourrir les cellules à ferment ils commençaient par *ajouter* de l'*eau* et même beaucoup d'*eau* à leurs bières; mais je déclare que ce n'est pas ma manière de comprendre le procédé et que je suis loin d'en recommander une telle application. Sur le continent et même en Angleterre, on emploie assez généralement les appareils à acide carbonique. Or, le gaz acide carbonique possède à un très-haut degré la propriété de tromper le sens du goût, de sorte qu'une bière plate et désagréable, si elle est bien chargée de ce gaz, peut devenir une boisson excitante et savoureuse. Je crois que ces gazogènes peuvent rendre de véritables services, et je verrais avec plaisir leur usage se répandre, mais non dans le but, cependant, de masquer les défauts des produits de mauvaise qualité. Je conseillerais bien mon procédé de nourrissement des bières dans les maisons particulières, mais il me semble voir déjà parmi vous des hommes pratiques sourire à ma proposition et me dire que toutes les vieilles femmes en savent aussi long que moi à ce sujet. Cela ne m'empêchera pas de le recommander aux personnes qui l'ignorent, et de les engager à prescrire à leur sommelier d'ajouter tous les jours un petit morceau de sucre dans le baril de bière. On peut leur expliquer scientifiquement les raisons de cette manière d'agir, et, lorsqu'ils en auront compris la portée, ils prendront l'habitude de la pratiquer à votre grand avantage. C'est là le moyen le plus simple que je connaisse de produire de l'acide carbonique, et ce gaz, donnant lieu à une légère pression extérieure, est décidément l'un des meilleurs préservatifs contre l'acidité. Un peu de sucre, c'est tout ce qu'il faut pour donner naissance à ce précieux gaz. Quant à ceux qui pensent avec Pasteur que les ferments ou les petits organismes disséminés dans l'air produisent l'acide lactique ou acétique, je leur conseille de filtrer cet air au moyen d'un petit tube en cuivre rempli de coton cardé, et de remplacer ainsi le fausset ordinaire. Quoique les bières fabriquées suivant divers systèmes n'aient pas toutes la même composition, elles contiennent toutes cependant certaines substances qui leur sont communes; ce sont, en premier lieu, de l'alcool, puis du sucre, en plus ou moins grande proportion, et enfin de la dextrine. Or, cette dextrine est un constituant essentiel de la bière, parce que tant qu'il y en a on est à peu près certain qu'elle se convertira lentement en alcool et en acide carbonique. Outre ces trois produits importants se trouvent des substances caramélisées provenant des matières employées telles que malt touraillé ou sucre, ainsi que des corps albuminoïdes et des acides acétique, lactique et succinique. On rencontre aussi dans la bière, à peu près invariablement, je crois, de l'acide malique qui provient surtout du houblon; pas aussi fréquemment peut-être, de l'acide citrique qui peut venir de l'orge, et un autre acide qu'a découvert le docteur Griess, chimiste très-éminent et l'homme le plus versé dans l'art de la brasserie qui existe probablement en Europe, et qu'il a appelé provisoirement *acide lupulinique*, parce qu'il a sa source dans la lupuline du houblon. Nous avons encore tant de matières à examiner que je ne vous retiendrai pas sur l'analyse des bières, pas plus que sur la question des altérations de ce produit. Je crois que ce dernier sujet a reçu plus d'importance qu'il ne le mérite réellement, car je suis d'avis que la sophistication de la bière, quand elle est pratiquée dans le commerce de détail, est de même nature que celle que l'on fait subir au lait.

Je vous demande maintenant la permission de revenir sur un ou deux points dont j'ai parlé dans une précédente leçon. A propos de maltage, je me suis élevé un peu fortement contre le procédé qui laisse pendant deux ou trois jours et à une température élevée, le malt mouillé et saturé d'humidité sur le plancher de la touraille, et je vous ai conseillé la méthode des deux planchers qui est adoptée en Allemagne. Mais comme la plupart des malteurs ont déjà construit leurs malteries, et qu'il leur est difficile d'en changer la construction, j'ai pensé qu'il serait utile de vous indiquer quelques moyens par lesquels on pourrait arriver à des résultats convenables. Il existe plusieurs machines à ventiler ou à essorer qu'on peut employer avec avantage, et l'on peut même installer, suivants les locaux, des systèmes de séchage à l'air qui donneront les meilleurs résultats. En quelques heures, le malt imprégné d'eau sera dépouillé de son humidité comme l'a déjà été le grain, et il pourra alors être étendu sur le plancher

de la touraille sans qu'on ait à craindre les dangers sur lesquels j'ai porté votre attention. Du reste, les changements principaux que l'on pourrait apporter dans l'opération du maltage pour arriver à ce que l'ensemble du procédé fût complet serait impossible à réaliser tant que la perception de l'impôt restera telle qu'elle existe aujourd'hui, et je me propose, dans cette leçon, de vous dire les raisons pour lesquelles nous devons faire tous nos efforts pour faire changer ce mode de taxation.

A propos du brassage, je vous ai expliqué avec détails comment la nature des changements qui peuvent résulter de cette opération dépendaient du temps, de la température, de la quantité d'eau employée, etc... Parmi le grand nombre de lettres que j'ai reçues concernant les divers sujets que j'ai traités, quelques-unes se rapportent particulièrement à cette opération du brassage, et j'ai été fort surpris d'apprendre combien les méthodes suivies par les praticiens dans cette opération étaient nombreuses et différentes. Et d'abord, le brasseur doit nécessairement se poser les deux questions suivantes : premièrement, quelle est la nature des matières que j'emploie; et secondement, quelle est la nature du produit que je veux obtenir? Or, il m'a été demandé ce que j'entends par une température *convenable*, et cela sans plus d'informations. On ne m'a pas dit si la bière que l'on voulait produire devait être concentrée, alcoolique ou légère; si elle devait avoir de la rondeur, beaucoup de parfum et contenir peu d'alcool : enfin on ne m'a donné aucun renseignement sur la nature des matières à employer. Dans cette situation, il m'est impossible de définir exactement ce qu'il faut entendre par une température *convenable*. La méthode et la température dans l'opération du brassage sont entièrement soumises à la qualité particulière du produit qu'on veut obtenir et à la nature des matières que l'on traite pour arriver à un résultat voulu. Je vous ai indiqué la bonne méthode pour avoir plus d'alcool et moins de dextrine, mais il est évident que cette méthode sera mauvaise si vous voulez produire un résultat opposé. Quant à ces bières alcooliques, supposé qu'on n'emploie que du malt, je vous recommanderai de brasser à une température de 60 à 63° centigrades environ et de maintenir ensuite cette température pendant trois quarts d'heure ou pendant une heure au plus. Puis on l'élèvera par le moyen de la vapeur et des appareils à circulation jusqu'à 73 et 75° centigrades comme font les Allemands. D'autre part, si l'on veut avoir du sucre et de la dextrine en proportions égales, le mieux est de brasser à 63 degrés, d'élever ensuite lentement cette température, et puis de décanter le moût après deux heures et demie ou trois heures, à une température de 66 à 68° centigrades; vous obtiendrez ainsi du sucre et de la dextrine dans le rapport de 1 à 1. De plus, si l'on a l'intention d'employer du sucre dans la suite des opérations, il est avantageux de conduire le brassage de façon que la proportion de dextrine soit plus forte que celle du sucre, et l'on arrive facilement à ce résultat en infusant à une température basse, et en élevant ensuite rapidement celle-ci jusqu'à 76°.66 centigrades. Dans ce cas, la conversion donne pour résultat une plus grande proportion de dextrine, car cette substance est moins susceptible de se changer en glucose à cette haute température. On peut aussi employer du malt de maïs, et tout en regrettant de n'être pas autorisé à citer le nom de la personne qui a porté mon attention sur cette sorte de malt très-remarquable, je puis affirmer que son emploi fournira beaucoup plus de dextrine. En Allemagne, on se sert parfois de blé de Turquie ou maïs, bien qu'on emploie généralement une autre sorte de grain pour atteindre le but en question. Il est encore un autre moyen de se procurer plus de dextrine, et c'est d'employer du malt dont la germination soit moins avancée que d'ordinaire; ainsi, si vous avez soin que l'acrospire ou plumule de votre orge, au lieu de s'être développée au point d'atteindre le sommet de votre graine, ne soit arrivée qu'à moitié ou même un peu au-dessous, vous obtiendrez avec ce malt un produit qui vous donnera plus de dextrine que de coutume. Mais les malteurs ne préparent pas ce genre de malt à moins qu'on ne le leur recommande spécialement, parce qu'il ne présente pas à l'œil un aspect favorable à la vente; aussi dirai-je aux fabricants qui veulent avoir du malt qui supporte une grande quantité d'eau, qu'ils auront grand avantage à avoir plus de dextrine et moins de sucre, et qu'ils peuvent obtenir ce résultat en ne poussant pas aussi loin que d'habitude la germination des graines.

J'ai maintenant à faire une ou deux observations générales, et la première se rapporte à l'influence du brassage sur la fermentation consécutive. Plus il y a de sucre dans le moût.

soit qu'il ait été formé dans l'opération du brassage, ou qu'il ait été ajouté postérieurement, la réduction se trouvant naturellement plus considérable, il y a et plus, d'alcool, mais il y a moins de dextrine. Aussitôt que cette quantité de sucre a été consumée, il suit que l'alcool a toute tendance à se transformer en acide acétique. On peut donc conclure de ces observations que les bières trop diminuées courent grand risque de s'acidifier, à moins qu'on n'adopte le système de les nourrir. Si vous conduisez votre brassage de façon à produire une plus forte proportion de dextrine, vous aurez moins d'atténuation et moins d'alcool, et si l'opération a été menée convenablement, avec température de soutirage assez élevée et fermentation bonne, vous obtiendrez une bière d'excellente qualité qui se conservera parfaitement.

Concernant l'emploi du sucre, je crois utile de faire quelques remarques. Le sucre dont on se sert est de deux sortes : — il peut être fait d'amidon et porte généralement le nom de *dextro-glucose* ou *glucose*, c'est encore du sucre même de canne ou du sucre de canne converti. Le sucre d'amidon, ainsi que je vous l'ai indiqué dans ma première leçon, se prépare en agissant simplement sur l'amidon avec de l'acide étendu à une température élevée; c'est aussi en traitant le sucre de canne avec un acide qu'on le convertit en glucose, mais la matière que l'on obtient n'est pas identique à celle que donne l'amidon, et consiste en un mélange à proportions égales de dextrine et d'une autre forme de sucre appelée *lævulose*. Dans ce cas, on a donc de la dextro-glucose et de la lævo-glucose, tandis que dans le sucre tiré de l'amidon, du riz, du maïs, etc., par le moyen de l'acide dilué, on n'a que de la dextro-glucose. Or, la dextro-glucose ou glucose ordinaire est, comme vous le savez, moitié moins sucrée que le sucre de canne, tandis que la matière que l'on obtient du sucre de canne en l'*invertissant*, possède naturellement les propriétés saccharines dues tant à la dextro-glucose qu'à la lævo-glucose. Mais la lævo-glucose, de son côté, est aussi sucrée que le sucre de canne ordinaire, d'où il suit que ce même sucre de canne *inverti* est plus sucré que celui formé de l'amidon, car il a retenu les trois quarts des principes sucrés de la canne dont il provient. Conséquemment, lorsque le sucre de canne a été inverti soit par l'action de l'acide dilué, de la manière que je viens d'indiquer, soit par l'action du ferment lui-même (car le sucre de canne est toujours *inverti*, c'est-à-dire converti en dextro-glucose et lævo-glucose par l'action de la cellule-ferment avant que de se transformer en alcool), on obtient des matières plus sucrées qui donnent plus de rondeur et de saveur aux bières avec lesquelles on les a fabriquées, et qui, en même temps, masquent bien mieux l'acidité que le sucre formé de l'amidon. De ces observations il résulte que, jusqu'à un certain point, les sucres provenant de la canne ou même de la canne elle-même, sont un peu supérieurs à ceux que l'on tire des substances amylacées. Mais, d'un autre côté, le sucre de canne, qu'il soit inverti intentionnellement au moyen de l'acide étendu, ou qu'il le soit naturellement dans la cuve-matière par l'action des ferments, a le désavantage de contenir cette lævo-glucose qui passe pour avoir, aux temps chauds, une action légèrement purgative, surtout lorsque la bière est jeune, et qui, par suite, peut donner de la diarrhée aux consommateurs.

Les fabricants qui usent largement de sucre de canne pour les bières destinées à l'exportation doivent bien se pénétrer de cette idée qu'en atténuant trop fortement leurs moûts ils ne produiront que des bières plates et sans montant, parce qu'elles ne renfermeront pas une quantité de dextrine suffisante pour une formation lente d'acide carbonique; et j'ai même entendu souvent faire ce reproche à des bières de ce genre qui sans cela eussent été vraiment excellentes. Ce défaut provient surtout de la trop grande proportion de sucre qui a été mise dans ces bières, ou plutôt du mode de brassage qui n'a pas été conduit en vue de l'emploi du sucre; il en résulte que les bières sont plates, qu'elles n'ont pas assez de corps et de montant, bien qu'elles puissent avoir d'autres qualités recommandables. En outre, les brasseurs qui se servent de sucre de canne dans leur fabrication feront bien de ne pas employer cette matière en trop grande quantité dans les bières destinées aux climats chauds, à cause des raisons hygiéniques dont je vous ai parlé.

Quant au grain non malté, on en fait un usage considérable dans les pays du continent. Le grain cru, toutefois, ne doit pas être employé dans son état naturel, il faut qu'il soit fortement séché et traité, par conséquent, dans des étuves chauffées à une température d'environ 105 à 110° centigrades. En Allemagne, on a l'habitude de faire tremper le grain pendant une

ou deux heures, afin d'enlever à la peau le goût désagréable qu'elle donne quelquefois aux bières. Les matières que l'on emploie en Allemagne sur une vaste échelle sont le froment, l'orge, l'avoine, le riz et même le maïs et la fécule de pomme de terre. Le froment et le maïs sont plus riches en gluten que l'orge, le riz en contient fort peu et la fécule de pomme de terre pas du tout ou une quantité insignifiante; par suite, si l'on prend le malt d'orge pour base de l'action chimique qu'on veut opérer, il est nécessaire de considérer la quantité de matière albuminoïde qu'il fournit, c'est-à-dire qu'il faut, en d'autres termes, connaître la qualité de son orge, savoir si elle est forte ou faible, si elle a poussé dans un terrain gras ou dans un sol légèrement crayeux, afin de se rendre compte des matériaux qui manquent et qui sont à ajouter; on arriverait, je crois, à un mélange excellent en prenant moitié orge légère et moitié maïs. D'un autre côté, si l'on a de l'orge lourde, il conviendra d'employer un peu de sucre, ou de riz, ou de toute autre matière analogue, facile à se procurer à bon marché. Les Allemands font aussi usage de grain non malté dans leur *dickmaisch*, ou méthode par décoction : dans la méthode par infusion, ils font un mélange qui se compose généralement de moitié malt et moitié grain non malté, qui ont été préalablement réduits en poudre très-fine, et pratiquent le premier brassage à une température d'environ 60° centigrades. Après une heure de repos, ils élèvent la température jusqu'à 74 degrés en ajoutant de l'eau ou de l'infusion chaude, et abandonnent ensuite le tout pendant deux heures. On peut objecter à cette manière de faire que l'amidon fin, surtout celui du grain non malté, se tasse au-dessous du faux fond de la cuve-matière; et l'on a cherché à résoudre cette difficulté en employant comme filtre de la paille hachée, qu'on a soin de faire bouillir auparavant dans l'eau pour lui enlever toute mauvaise odeur. Il me semble qu'il y aurait une autre manière, bien meilleure, de conduire l'opération, et je serais porté à brasser le grain malté à 38 degrés environ, à le laisser reposer une demi-heure, et puis à y précipiter mon grain cru que j'aurais préalablement chauffé jusqu'à la température de l'ébullition; en d'autres termes, au lieu de verser de l'eau chaude dans mon brassin, j'y ajoute une pâte épaisse d'amidon. Par ce moyen la matière amylacée est très-facilement convertie en dextrine et en glucose par la diastase soluble que renferme le malt de la cuve-matière. Dans le premier moment, la proportion de la dextrine, ainsi que nous l'avons déjà expliqué, sera supérieure à celle du sucre, mais, à mesure que l'action se poursuivra, le sucre se formera en plus grande abondance. Je n'entrerai pas dans la question de fixer la quantité de pâte d'amidon bouillante qu'il faut ajouter dans le brassin, parce que cette quantité dépend de celle du malt employé, de la perte de chaleur que subit la cuve, des rapports que l'on veut établir entre la dextrine et la glucose, et de bien d'autres conditions. Du reste, les observations détaillées que je vous ai déjà présentées sur la question du brassage, vous ont appris les moyens pratiques d'opérer dans tous les cas donnés.

Il y a quelques années, le professeur Balling, de Prague, a fait des expériences sur une échelle industrielle avec l'amidon de pomme de terre, qu'il employait comme adjoint au malt d'orge. Les pommes de terre, coupées en tranches minces, étaient réduites à l'état de pulpe fine et puis traitées par une des méthodes que je vous ai indiquées dans ma première leçon, et qui consistent à faire fermenter spontanément la pulpe pour la débarrasser d'une partie de la matière albuminoïde. L'amidon fin était ensuite séparé des autres produits, et le professeur Balling l'employait ainsi dans son procédé. Il s'aperçut, cependant, qu'il était nécessaire de faire bouillir l'amidon quelques instants afin de le débarrasser d'une odeur un peu désagréable que lui donne quelquefois la pomme de terre. Il employait dans ses opérations un mélange composé de moitié amidon et moitié malt d'orge.

Vous pouvez apprécier tout l'intérêt de ces expériences, qui, malheureusement, ne peuvent nous servir aujourd'hui, car il nous est interdit d'employer l'orge crue, ou le froment, s'il se trouve à bas prix, ou le maïs. Mais, Messieurs, si vous aviez la liberté de fabriquer avec les matières et les procédés qui vous paraîtraient convenir le mieux à vos intérêts et à ceux du public, vous reconnaîtriez bientôt l'avantage d'employer du grain cru, parce que vous pourriez ainsi convertir de l'amidon insoluble, quelle que soit son origine, en produits solubles par trois méthodes différentes, soit par l'action de la diastase qui produit de la dextrine et de la glucose en diverses proportions, comme nous l'avons expliqué; soit par

l'action de l'acide étendu, au moyen de laquelle on convertit l'amidon de ce grain en glucose; soit enfin, si vous le voulez, par l'action d'une température élevée qui permet de convertir presque tout l'amidon en dextrine, et dont je vous ai parlé avec détails dans ma première leçon. Vous pourriez donc, par un de ces moyens ou par tout autre, convertir votre amidon soit entièrement en glucose, ou en dextrine, soit en un composé de ces deux produits, avant que de le mettre dans la cuve-matière. Quoiqu'il ne vous soit pas permis actuellement d'employer ces matières non maltées, un jour viendra certainement où vous aurez cette liberté, et j'ai pensé, dans tous les cas, qu'il était utile de porter votre attention sur ces diverses substances dont on se sert à l'état cru avec tant de succès sur le continent. Avant d'abandonner le sujet du brassage, je tiens à constater qu'il m'est impossible de fixer une règle générale qui s'applique à tous les cas; j'ai expliqué les principes généraux sur lesquels s'appuie cette action chimique et c'est à chacun des fabricants de choisir la méthode qui conviendra le mieux à la nature de ses matériaux, à la qualité de l'eau dont il dispose et aux exigences de son commerce.

Avant que de pouvoir apporter quelque changement important dans nos procédés de brassage ou de fermentation, il est indispensable de modifier complétement le système que l'on suit actuellement dans la perception de la taxe. En ce moment nul brasseur ne peut employer de grain cru, parce que la loi le défend, mais si la taxation sur le malt était abolie et si le fabricant avait la liberté de se servir de matières à son choix, vous ne tarderiez pas à reconnaître, j'en suis convaincu, les avantages considérables qui en résulteraient dans vos procédés de fabrication. Mais, me demandera-t-on, comment alors prélever la taxe? Je réponds à cela, en plaçant le droit sur le poids des matières employées dans la cuve-matière. Je mets sous vos yeux un appareil automatique très-ingénieux, qui pèse le grain et enregistre son poids, et en vous montrant cet instrument particulier qui contrôlerait la cuve-matière comme le compteur à gaz ordinaire mesure la quantité de gaz consommé, je n'ai pas l'intention de préconiser ce modèle à l'exclusion de tout autre, mais je veux seulement vous démontrer comment il serait possible et facile, avec des machines automatiques de ce genre ou de tout autre, qui seraient complétement sous la main des employés du gouvernement, de faire porter la taxe sur le poids du grain malté ou non malté. L'appareil que vous avez sous les yeux, quoique de petites dimensions, est capable de peser trente tonnes de matières à l'heure, et si on le plaçait au-dessus ou au-dessous des meules ou cylindres qui broient le malt ou le grain, il indiquerait la quantité de produits qui ont été employés pendant une semaine ou un mois.

Mais, me dira-t-on, en supposant qu'on dispose une telle machine pour déterminer un poids donné et que l'employé de l'excise relève la quantité des matières employées à la fin du jour, de la semaine ou du mois, quel moyen aurez-vous d'empêcher un malhonnête homme de mettre du sucre dans la cuve-matière? C'est très-vrai, mais en avez-vous un en ce moment? L'employé de l'excise n'est pas là, l'officier de police ne s'y trouve pas davantage, et le seul danger qu'ait à courir le fabricant c'est d'être pris en contravention; l'état des choses serait donc le même. Les lois pénales, après tout, sont les seuls moyens de forcer à être honnêtes les gens qui ne le sont pas, et si elles sont assez sévères, je crois qu'un fabricant disposé à frauder ne se hasardera pas à mettre du grain cru ou du sucre dans sa cuve avant que d'avoir fait passer ces produits à travers l'appareil. Du reste, je suis convaincu que des dispositions bien prises pourraient rendre impossibles, ou du moins très-difficiles, toutes les tentatives frauduleuses. D'un autre côté, la surveillance du gouvernement mise à part, n'oublions pas que tout brasseur patenté qui emploie un certain nombre d'ouvriers et qui se trouve également à la merci d'autres personnes, ne s'exposerait pas à faire usage illicitement de grain cru, de malt ou de sucre, parce qu'il se mettrait dans le cas d'être dénoncé à chaque instant et d'encourir les peines les plus graves.

Mais, me direz-vous, quels avantages y aura-t-il pour le consommateur? En premier lieu, la production sera moins chère, parce que le brasseur sera libre de se procurer des matières à meilleur marché, et qu'il aura un choix plus étendu qu'en ce moment. En second lieu, nous aurions l'avantage d'une boisson moins alcoolique et contenant plus de dextrine, et, par conséquent, d'une boisson d'été et de soirée qui serait très-profitable à nous tous et surtout

aux ouvriers. Ce qui nous manque, en Angleterre, c'est une bière propre à étancher la soif et dont on puisse boire impunément une grande quantité. Quand j'ai soif, en été, je ne me risque pas à prendre une pinte de notre ale, parce que cette quantité serait à peine suffisante pour étancher ma soif et aurait le grand inconvénient de me rendre incapable de tout travail. Nos bières alcooliques, qui ne désaltèrent pas, sont également impropres à entretenir les causeries. Dans une réunion du soir, entre amis, il nous faut une bière qui nous excite suffisamment pour faire marcher la conversation et nous invite à discuter, mais non une bière forte qui ait la propriété d'entraver la causerie et de nous ôter la parole. Or, les Allemands, qui sont les plus grands buveurs de bière connus dans le monde, car ils boivent six ou huit fois plus que les Anglais, peuvent boire sans inconvénient, parce qu'ils ne consomment pas de bières alcooliques fortement concentrées. Certes, personne n'apprécie mieux que moi un verre de bière Burton, mais je le prends comme stimulant; tandis que les Allemands sont capables d'absorber ces grandes quantités de boisson, parce que leurs bières ne contiennent pas beaucoup d'alcool. Vous me direz qu'elles renferment une forte proportion d'eau, et cela est parfaitement vrai, mais ce ne sont pas pour cela de *petites bières*. Elles sont agréables, remplissent bien la bouche, ont de la rondeur et une densité très-convenable; elles contiennent une quantité considérable de dextrine, des matières albuminoïdes solubles, un peu de sucre, et juste assez d'alcool pour donner un tour vif à la conversation. Sachez bien, du reste, qu'en fait de matière produite à bon marché, la dextrine possède d'une façon merveilleuse la propriété de donner de la plénitude et de la rondeur à l'eau, tandis que l'alcool ne l'a pas. J'ai donc raison de vous dire que si vous pouviez fabriquer à votre gré et vous débarrasser de la taxe du malt, vous arriveriez à faire des expériences qui vous conduiraient à la production d'une bière semblable à celle des Allemands, quoiqu'en ne suivant pas leur méthode de fermentation lente.

Toutefois, il est nécessaire que les brasseurs anglais s'entendent avec les agriculteurs dans un intérêt commun. Je sais bien que les expériences faites avec tant de soins et de compétence par MM. Lawes et Guilbert sur la valeur du malt comme matière alimentaire pour le bétail, tendent à montrer que, pour un certain poids de grain cru donné aux animaux, il importe peu que ce grain ait été préalablement malté ou non. Mais je dois dire que cette opinion n'est pas généralement adoptée par les agriculteurs et que beaucoup d'entre eux demandent la liberté de préparer leur grain suivant la méthode qu'ils jugent être la plus avantageuse à leurs intérêts.

En réclamant, pour le plus grand bien des classes ouvrières et de nous tous, une sorte de bière qu'on puisse boire pendant les chaleurs d'été et dans les réunions du soir, je suis loin de proposer la suppression de nos ales alcooliques actuelles qui, excellentes pour la table, sont parfois de précieux stimulants. Je voudrais plutôt ajouter un nouveau genre de bière à toutes les variétés que nous possédons, tout en conservant celles d'une qualité supérieure dont nous faisons présentement usage. Je pense que le jour où nous serons délivrés du mode actuel de perception de la taxe, nous pourrons produire avant tout une bière bien concentrée et alcoolique, comme celle d'aujourd'hui, et qui, mise en bouteille, sera assez dépouillée de matière albuminoïde et contiendra si peu de dextrine qu'elle pourra tenir lieu de champagne français. Entre ce champagne de céréales et cette bière moins alcoolique, mais riche, ronde et pleine d'arôme dont je vous ai parlé, il peut exister un nombre indéfini de variétés de bières qui pourraient satisfaire les goûts de tous les consommateurs.

Alors même que la loi ne serait pas changée, il n'en resterait pas moins beaucoup à faire pour se familiariser plus complétement avec les matières dont l'emploi nous est permis. Je vous ai signalé les phénomènes complexes qui se rattachent à l'art de la brasserie, et vous avez dû remarquer que plus nous pénétrions dans le sujet et plus nous trouvions des obscurités et des incertitudes. C'est donc à résoudre ces difficultés qu'il faut travailler par tous les moyens possibles, tels qu'associations de brasseurs, écoles de brasserie, conférences, créations de laboratoires, etc., comme vous en donnent l'exemple les membres des diverses autres industries.

Je termine, Messieurs, cette série de leçons qui vous ont peut-être paru longues et qui, cependant, ne l'ont pas été assez pour me permettre d'aborder plusieurs matières de la plus

haute importance pour vous. En somme, j'ai eu pour but de vous suggérer uelques idées, d'engager la discussion et de provoquer les recherches. Il m'a paru nécessaire de porter surtout votre attention sur les opérations si importantes du maltage, du brassage et de la fermentation; mais les analyses des bières, la composition des différentes variétés des bières, fortes ou faibles, que l'on produit dans ce pays et à l'étranger; la détermination des densités originelles de ces bières pour la garantie des commerçants qui se livrent à leur exportation, et les produits intéressants qui se forment pendant l'emmagasinage de la bière; tous ces sujets et bien d'autres de la plus grande importance ont été complétement négligés, ou à peine effleurés. Toutefois, je serais complétement récompensé de mes efforts si j'avais réussi à vous donner une connaissance plus complète des phénomènes complexes et si intéressants qui se rattachent à l'art du brasseur, et à vous persuader combien il vous serait avantageux de faire changer les lois actuelles qui régissent l'excise. Une application plus rationnelle de l'impôt vous permettrait de fabriquer avec une plus ample liberté, et de produire, si vous apportiez encore plus de zèle à la pratique de votre art, ces bières par excellence qui mériteraient justement alors la qualification de *bières de l'avenir*, à savoir : d'un côté les ales concentrées et alcooliques et de l'autre des ales moins alcooliques, mais agréables et généreuses, qui pourraient servir de boissons désaltérantes. Vous rendriez ainsi un immense service au pays et surtout aux classes ouvrières.

Les Allemands se recommandent, dit-on, par leur sobriété, leur industrie et leur amour de l'ordre, mais ils passent, avec raison, pour être les plus forts buveurs de bière. C'est que leurs bières sont nutritives et pas enivrantes et qu'elles peuvent être consommées impunément dans toutes les circonstances. Il devait en être ainsi, dans les vieux temps, en Angleterre; et bien que personnellement je sois loin de déprécier la valeur d'un *bon* thé — quand on peut s'en procurer — comme un agent propre en certains cas à stimuler le système nerveux, je crois pouvoir affirmer que le cri général de toutes les personnes qui s'asseoient devant leur table à déjeuner est celui-ci (mise à part la question du sucre, qui n'est pas à dédaigner) : « Délivrez-nous de ces affreuses et empoisonnées productions de la Chine. » Efforçons-nous donc, dans l'intérêt de l'agriculture et du commerce, dans l'intérêt de la santé publique et du bien-être des classes ouvrières, de réclamer les modifications que nous vous avons indiquées dans notre mode actuel de perception de la taxe, et nous pourrons ainsi produire une boisson peu chère, nourrissante, agréable, pas enivrante et qui conviendra à tous les besoins de toutes les classes; alors, seulement, nous pourrons chanter avec le poète l'éloge de nos vins de céréales. J. G.

ANALYSE DES VINS.

Par M. le docteur Macagno, attaché à la station œnologique d'Asti.

Traduction de M. E. Maumené.

Dans le courant de ses travaux sur les produits nombreux de la fermentation alcoolique, Pasteur a noté comme existant constamment dans les vins une quantité appréciable de glycérine et d'acide succinique en corrélation avec la quantité d'alcool qui y est contenue. La meilleure méthode connue pour la recherche et le dosage de ces deux corps, pèche beaucoup sous le rapport de l'exactitude; par là, j'espère que des recherches destinées à améliorer de tels procédés analytiques seront toujours d'une utilité sérieuse.

Bien que la meilleure n'ait pas encore la valeur pratique et industrielle qu'exige la connaissance de la quantité de glycérine et d'acide succinique existant dans un vin, néanmoins je ne crois pas que les études dirigées vers ce but devront être retenues comme enfermées dans un champ purement scientifique. La glycérine et l'acide succinique se produisent par la fermentation du glucose contemporanément à l'alcool et en quantité proportionnelle à ce dernier. Par suite, la connaissance exacte de leur quantité pourra servir,

comme indice, à la résolution d'un problème industriel important, celui de la présence possible d'*alcool ajouté* au vin. Je ne crois pas qu'on puisse, au moins pour le moment, juger si un vin est à l'état alcoolisé ou non, en se fondant sur le contenu de glycérine et d'acide succinique; toutefois la proportion des deux corps, si elle ne peut donner un résultat incontestable, servira comme un guide et un critérium au chimiste, quand d'une part on aura le plus possible amélioré les méthodes d'analyse, et d'autre part quand de nombreuses et minutieuses recherches sur les produits de la fermentation alcoolique du glucose auront établi avec la plus grande certitude la quantité exacte de glycérine et d'acide succinique qui se produit en même temps que l'alcool.

Après ce premier regard sur l'importance et la nécessité de ces études, venons à dire le mode de déterminer dans les vins la quantité des deux produits de la fermentation.

I.

D'après Pasteur, on isole la glycérine du vin en neutralisant d'abord avec la chaux, évaporant le tout à sec, et traitant le résidu avec un mélange d'alcool et d'éther. La glycérine obtenue de cette manière est toujours très-impure. Elle contient des matières colorantes en abondance, du glucose, presque toujours de l'acétate de chaux, et d'autres acides du vin devenus libres par la décomposition subite, pendant le chauffage, de quelques sels de chaux formés d'abord. J'ai montré de substituer la baryte à la chaux, en opérant d'une manière un peu différente. Le vin évaporé à sec, au bain d'eau, je mets en contact le résidu avec une solution alcoolique de baryte caustique, et laisse le tout en repos à froid pendant plusieurs heures, en remuant de temps en temps. Il se forme ainsi un précipité volumineux dû aux acides du vin, qui forment avec la baryte des sels analogues insolubles dans l'alcool. En outre le glucose forme, avec la baryte, un composé spécial, insoluble dans l'alcool, qui ne s'altère pas à froid et est beaucoup plus stable que le composé correspondant de chaux, lequel en partie, sinon en totalité, se forme indubitablement lorsqu'on suit la méthode Pasteur, et se décompose probablement ensuite par l'effet du chauffage.

En opérant de cette manière, filtrant le liquide alcoolique, évaporant au bain d'eau bouillante, puis soumettant à un courant d'acide carbonique pour enlever l'excédant de baryte caustique, on peut obtenir de la glycérine moins impure que celle extraite du vin par la méthode Pasteur. Elle reste toutefois souillée de matières colorantes, et quelquefois aussi de traces ou résidus de glucose.

Un résultat beaucoup meilleur s'obtient au moyen de l'oxyde de plomb hydraté, de préparation récente. En mêlant avec un demi-litre de vin 10 à 15 grammes environ de cet oxyde, et remuant le tout à chaud, si l'oxyde est en quantité suffisante, il se sépare un précipité gris très-abondant, et il reste un liquide parfaitement incolore, contenant toute la glycérine, du glucose, quelques sels solubles de plomb, puis toutes les bases solubles qui étaient d'abord combinées avec les acides du vin. Si on évapore ce liquide au bain d'eau, et si l'on mêle très-bien le résidu avec l'oxyde de plomb hydraté suspendu dans de l'alcool, celui-ci dissout la glycérine, l'oxyde de plomb neutralise quelques acides qui, en ce cas, sont rendus libres pendant l'évaporation; en outre, si l'on a le soin de laisser en contact pendant quelque temps, *il se combine au glucose et forme un composé insoluble.* On filtre ensuite, on traite la liqueur filtrée par un courant d'acide carbonique pour séparer le plomb, qui peut être enlevé, et d'un autre côté transformer en carbonate insoluble dans l'alcool la potasse mise en liberté par l'oxyde de plomb; on obtient un liquide alcoolique parfaitement incolore qui, évaporé à siccité au moyen d'eau bouillante, laisse de la glycérine pure. Dans beaucoup d'expériences faites avec ce procédé, nous avons toujours obtenu de la glycérine tout à fait privée de glucose et douée simplement d'une très-légère couleur jaune très-pâle. Il faut toutefois tenir compte d'une cause d'erreur qui se présente quand le vin contient de l'acide acétique, chose assez fréquente : il se forme alors de l'acétate de plomb qui, étant soluble dans l'alcool, se trouve en partie au moins dans la glycérine, attendu qu'une partie en est certainement décomposée par l'acide carbonique. Le même inconvénient se retrouve soit en usant du procédé Pasteur, soit en neutralisant par la baryte. L'acétate de chaux comme celui de baryte sont solubles dans l'alcool et assez solubles dans l'alcool éthéré. Pour éviter à peu près cette

cause d'erreur, il suffit de maintenir le vin pendant quelque temps en ébullition pour chasser l'acide acétique avant de neutraliser avec l'oxyde de plomb. Voici la manière d'opérer :

a. Préparer de l'oxyde de plomb hydraté en précipitant un sel soluble par la potasse et le maintenir, bien lavé, en suspension dans l'eau.

b. On ajoute à un demi-litre de vin, préalablement réduit par l'ébullition à 335 centimètres cubes, l'oxyde nécessaire pour faire disparaître toute trace de couleur. Il se forme un précipité gris.

c. On filtre, on lave le précipité et on évapore à siccité au bain d'eau : on peut ne pas filtrer et évaporer le liquide tel quel avec le précipité.

d. On traite le résidu de l'évaporation par l'alcool absolu contenant en suspension un peu d'oxyde de plomb *hydraté;* on remue, on laisse en repos pour plusieurs heures, puis on filtre.

e. Le liquide ainsi obtenu est incolore. Soumis à un courant d'acide carbonique il se trouble, mais devient liquide par filtration. Il ne reste alors qu'à l'évaporer pour avoir la glycérine pure, qui peut être pesée après dessiccation à 110 degrés.

Nous dirons plus loin quelques résultats pratiques obtenus avec ce procédé : passons d'abord à la recherche de l'acide succinique.

II.

La recherche de l'acide succinique dans le vin est une des plus difficiles et délicates. Suivant Robinet, on évapore dans ce but, presque à sec, un litre de vin et on traite ce résidu par l'éther. Ce liquide, simplement évaporé par exposition à l'air, laisse déposer des cristaux d'acide succinique qui, repris par l'eau, donnent un liquide dans lequel on peut déterminer la quantité d'acide au moyen d'une solution titrée de soude. Il est facile de voir combien cette méthode de dosage est incertaine. L'acide n'est pas le seul dans le vin qui soit soluble dans l'éther, et le même Robinet dit à tort de faire ensuite une recherche qualitative sur le liquide neutralisé par la soude, pour savoir ce qu'il contient réellement de succinate de soude; d'autre part, on ne sait pas encore dans quel état se trouve ledit acide dans le vin, s'il est tout à l'état libre ou en partie combiné, et, dans ce dernier cas, naturellement, l'opération exécutée ne *vaut pas une séparation.*

Voici, de mon côté, quelle serait la manière d'opérer qui me paraît pouvoir conduire à un résultat de majeure précision. Je me rappelle que les succinates alcalins donnent un précipité insoluble dans l'eau quand on les mêle avec du chlorure ferrique. Il faut donc transformer en un sel à base de potasse, de soude ou d'ammoniaque, l'acide succinique libre ou combiné dans le vin. A cette fin il convient de traiter le vin par l'oxyde de plomb hydraté comme pour la glycérine, évaporer toute la masse à sec, et laver ensuite le précipité avec l'alcool : tout l'acide succinique s'y trouve en succinate de plomb. Or, ce succinate, tout à fait insoluble dans l'alcool, se dissout ensuite facilement dans l'eau bouillante, spécialement dans celle qui contient en solution de l'azotate d'ammoniaque. Lavant donc le précipité complexe à l'alcool, il convient de traiter par l'eau bouillante et le nitrate d'ammoniaque; on a un liquide où l'action de l'acide sulfhydrique isolera du sulfure de plomb, mettant en liberté tous les acides combinés avec l'oyxde : je dis tous les acides, parce que l'eau bouillante ne dissout pas seulement le succinate de plomb, mais aussi une partie des autres sels produits par les acides du vin. Une fois tout l'acide succinique ainsi obtenu en dissolution à l'état libre, on peut facilement le transformer en succinate d'ammoniaque, et ensuite ajouter du chlorure ferrique bien neutre qui donne naissance à du succinate de fer, corps parfaitement insoluble, tandis que tous les autres acides du vin, exception faite de l'acide tannique, donnent avec le chlorure de fer des sels solubles. De l'acide tannique on peut facilement s'en débarrasser en traitant le vin par l'albumine ou une peau, tout d'abord avant d'entreprendre le dosage de l'acide succinique : il ne reste ensuite qu'à recueillir le succinate de fer, laver, calciner, peser le sesquioxyde qui reste dans le creuset, et multiplier ce poids par un coefficient approprié pour connaître la quantité correspondante d'acide succinique. Pour déterminer ce coefficient, voici

comme j'ai opéré : Ayant pesé 4gr.200 d'acide succinique sublimé, je l'ai dissous dans 250 centimètres cubes d'eau et divisé la solution en cinq parties égales, contenant chacune 0.840 d'acide. Toutes ces cinq parties ont été neutralisées par l'ammoniaque, soumises au chauffage pour chasser l'excès d'alcali et traitées ensuite par le chlorure de fer. Recueillis et lavés, les cinq précipités furent calcinés séparément dans un creuset de platine et le poids de l'oxyde de fer résidu mesuré. Voici les cinq résultats obtenus : 0.4230, 0.4241, 0.4242, 0.4260, 0.4285. Moyenne : 0.4251.

Le coefficient cherché est donc 1.978, si nous notons, d'après Frésénius, que l'équivalent d'oxyde de fer, 80, correspond à 1 $^1/_3$ d'acide, soit 157.33, d'où résulte 1.966 comme valeur de notre coefficient, valeur assez voisine de celle que j'ai obtenue par les épreuves ci-dessus.

Comme je l'ai dit tout à l'heure, le tannin trouble la recherche de l'acide succinique, parce qu'il produit aussi un précipité insoluble en présence du chlorure de fer; c'est une des réactions les plus caractéristiques et les plus sensibles du tannin, et elle n'a pas été utilisé pour doser ce corps, parce que le précipité est si subtil et divisé qu'il ne peut être recueillie sur un filtre. Avant de faire les recherches exposées, j'ai jugé devoir noter si, en présence du tannin, il existe une quantité notable d'acide succinique, et si nous traitons le mélange de la manière décrite, le succinate de fer agglomère et recueille aussi bien le tannate, de façon qu'on puisse alors réunir avec toute facilité les deux précipités. Ce fait paraît pouvoir servir à doser le tannin dans le cas spécial où une grande exactitude est nécessaire. Supposons le cas d'un vin : il faudra prendre deux parts égales A et B, par exemple, de demi-litre chacune, ajouter aux deux une égale quantité d'acide succinique, traiter la portion A avec la peau ou l'albumine pour enlever le tannin, et laisser B telle quelle, opérer sur les deux précisément comme pour l'acide succinique, et peser les deux quantités a et b d'oxyde de fer obtenues. Naturellement nous aurons b plus grand que a, et la quantité de tannin sera donnée par G ($b - a$), où G est un coefficient qui donne la quantité de tannin correspondant à l'unité de poids du sesquioxyde de fer. Par des expériences pareilles à celles précédemment instituées pour l'acide succinique, j'ai trouvé 7.311 comme valeur de G, ce qui serait d'accord avec les recherches de Pelouze qui a trouvé le tannate de fer contenant 12.02 centièmes de F^2O^3.

Lorsqu'on connaît la quantité d'acide succinique introduite dans les deux portions A et B, les opérations peuvent servir à déterminer en même temps cet acide. Supposons avoir ajouté à A et B 50 centimètres cubes d'une solution d'acide succinique titrée, de manière que ces 50 centimètres cubes correspondent à un poids n de sesquioxye de fer; alors, en opérant comme on vient de le dire, on aura :

Acide succinique........... $= (a - n)\ 1.918$
Acide tannique.............. $= (b - a)\ 7.311$

Si l'on se propose d'opérer un dosage de ce genre sur le vin, la quantité d'acide succinique ne devra pas être moindre de 1 gramme par litre pour pouvoir recueillir commodément le tannate de fer.

Revenant à l'acide succinique, résumons brièvement les opérations à faire pour passer aux résultats pratiquement obtenus.

f. On traite un litre ou un demi-litre de vin par l'albumine ou la peau en quantité suffisante pour enlever tout le tannin, puis on filtre, et l'on obtient le vin déjà notablement décoloré.

g. On le mêle ensuite avec l'oxyde de plomb hydraté opérant comme il a été dit (*b*), et on conserve le filtré pour le dosage de la glycérine : ce qui reste sur le filtre est mis longtemps en contact avec l'eau bouillante contenant à peu près 10 centièmes azotate d'ammoniaque.

h. Le liquide séparé par une nouvelle filtration contient tout l'acide succinique à l'état de succinate de plomb, outre d'autres sels de même base (tartrate, racémate, malate, etc., etc.) ; si on le traite par l'acide sulfhydrique, on filtre de nouveau et on a un liquide parfaitement incolore contenant l'acide succinique à l'état de liberté.

i. Après avoir chauffé pour chasser l'acide sulfhydrique en excès, on concentre ce liquide pur au volume de 100 centimètres cubes environ, et on neutralise par l'ammoniaque, puis on chauffe suffisamment pour chasser l'alcali en excès, et l'on ajoute quelques gouttes de

chlorure ferrique, tenu, avant, longtemps en contact avec le sesquioxyde de fer pour être bien assuré de l'absence d'acide chlorhydrique.

v. Finalement, on recueille et on lave très-bien le précipité de succinate de fer qui se forme et s'agglomère en peu de temps, on le calcine et on pèse le sesquioxyde restant. Ce poids $\times$ 1.978 donne la quantité d'acide succinique existant dans le volume de vin analysé.

Les opérations ci-dessus décrites pour la détermination de la glycérine et de l'acide succinique ont été exécutées sur quelques vins de *production naturelle garantie*; leurs résultats pourront donc servir comme de critérium pour juger de la proportion de ces corps, relativement au contenu d'alcool. Les vins n^{os} 2 et 3 sont de la Société œnologique de Puazzolo (Moncalvo), et tous les autres, du n° 4 aux suivants, sont du signor Gaspare Musso, propriétaire à Asti.

Numéros d'ordre.	QUALITÉ DU VIN.	Alcool pour 100.	DANS 1 LITRE. Acides.	Glucose.	Glycérine.	Acide succinique.	Tannin.	Œnocyanine.	Produit sec à 100 degrés.
1	Vin de table commun.......	11	6.8	7.14	4.69	0.94	1.24	0.92	28.9
2	— de table	11	6.3	19.20	....	....	1.47	0.91	28.7
3	— Prignolino 1871	12	6.1	10.90	5.31	1.03	2.01	0.79	20.1
4	— Montepulicano 1873.....	13	5.7	5.12	5.53	1.11	0.90	0.31	27.9
5	— Barbera................	14	5.8	4.09	5.96	1.18	0.78	0.29	23.5
6	— Aleatico................	14	5.3	6.15	5.94	1.17	0.67	0.11	25.2
7	— Tokay..................	14	5.8	7.18	5.95	1.25	0.98	0.29	32.3
8	— Malvasia...............	14	6.4	3.13	5.98	1.19	0.52	....	33.7
9	— Grignolino..............	14	5.7	4.55	5.95	1.20	0.88	0.18	27.8
10	— Muscat blanc...........	14	5.5	6.94	5.99	1.18	0.62	....	36.2
11	— — rouge...........	14	5.2	4.80	....	....	0.72	0.15	26.0

Les acides sont évalués, comme à l'ordinaire, en acide tartrique. Le tannin et l'œnocyanine volumétriquement par le permanganate, comme il a été dit dans un autre travail (1873). Le glucose volumétriquement par le chlorure de mercure et l'iodure de potassium, comme je l'ai indiqué dans un mémoire publié cette même année (1873).

A l'égard de la glycérine et de l'acide succinique, nous voyons que les quantités trouvées sont en relation avec la richesse d'alcool et ne sont pas très-éloignées des données de Pasteur. En général, et spécialement pour la glycérine, mes résultats seraient un peu moindres que ceux qu'on devrait obtenir d'après les expériences du chimiste français. Voici en effet, d'après Pasteur, quelles quantités de glycérine et d'acide succinique on devrait trouver dans 1 litre, d'après l'alcool :

Alcool pour 100.	Glycérine.	Acide succinique.
11..........	4.980	0.924
12..........	5.430	1.086
13..........	5.882	1.176
14..........	6.425	1.250

et les différences en moins que j'ai observées paraissent servir toujours plus à démontrer a plus grande exactitude des procédés d'analyse que j'ai proposés.

(*Les Mondes.*)

RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE

EN PRÉSENCE DE L'ALCOOL VINIQUE.

Par MM. Alfred Riche et Charles Bardy.

L'élévation considérable des droits sur l'alcool rend de jour en jour la fraude plus active et plus ingénieuse, et cette fraude ne se traduit pas seulement par des supercheries de toute

espèce en vue de dissimuler la présence de ce liquide, mais encore par l'adjonction d'autres substances et par l'emploi pour la consommation intérieure d'alcool dénaturé pour les besoins de l'industrie.

Jusqu'à ces années dernières, la dénaturation était effectuée par l'addition d'huiles essentielles; aujourd'hui, elle se fait avec l'esprit de bois du commerce dont on ajoute un neuvième au volume de la liqueur alcoolique. Il était logique de penser que, en raison de son odeur forte et très-désagréable, ce liquide ne pourrait pas être introduit dans un alcool destiné à la consommation. Or il n'en est rien, car nous avons eu entre les mains un alcool, devant être employé en pharmacie, qui renfermait de l'esprit de bois, et, comme ce n'est probablement pas un exemple isolé, nous avons pensé qu'il ne serait pas sans intérêt de faire connaître la méthode par laquelle nous l'avons décelé.

L'esprit de bois qui sert à une pareille falsification est fabriqué en grand dans l'industrie à un prix peu élevé pour la fabrication de certaines couleurs de l'aniline; il est connu sous le nom de *méthylène*; il marque 98 degrés à l'alcoomètre, et son odeur et son goût sont tellement faibles qu'on ne peut le reconnaître lorsqu'il entre pour une faible proportion dans une liqueur alcoolique.

Lorsqu'on distille un mélange renfermant 10 à 15 pour 100 d'alcool méthylique dans de l'alcool ordinaire, on parvient, en agissant sur de grandes quantités, à séparer par des distillations fractionnées une faible proportion de liquide distillant au-dessous de 78 degrés. Nous avons d'abord cherché à reconnaître l'alcool méthylique dans ce premier produit en le transformant en oxalate de méthyle, c'est-à-dire par la méthode donnée par MM. Dumas et Peligot dans leur beau travail sur l'esprit de bois; mais nous n'y avons pas réussi par suite de la circonstance suivante : lorsqu'on opère avec de l'alcool méthylique, on obtient avec une grande facilité les cristaux d'oxalate, lors même qu'on n'a à sa disposition que des traces de matière, tandis que s'il est accompagné d'une notable proportion d'alcool vinique, les cristaux d'oxalate de méthyle sont dissous dans l'oxalate d'éthyle, ou même ces deux éthers s'unissent pour former des composés mixtes qui affectent l'état liquide.

Quand le mélange renferme de 5 à 10 pour 100 d'alcool méthylique, la distillation ne sépare pas de liquide bouillant au-dessous de 78 degrés : ce serait donc le cas d'un alcool dénaturé dans lequel on rechercherait la présence de l'esprit de bois.

Nous avons songé que l'on arriverait peut-être à la solution du problème au moyen des produits colorés, différant par la nuance et par la stabilité que donnent l'éthylaniline et la méthylaniline par leur oxydation ménagée, et nous croyons y être parvenus pleinement. Voici le mode opératoire qu'il est indispensable de suivre avec rigueur.

On introduit dans un petit ballon 10 centimètres cubes de l'alcool avec 15 grammes d'iode et 2 grammes de phosphore rouge, et l'on distille immédiatement en recueillant le produit dans 30 à 40 centimètres cubes d'eau. L'iodure alcoolique précipité dans le fond du liquide est séparé au moyen d'un entonnoir qu'on bouche avec le doigt, et recueilli dans un ballon contenant 6 centimètres cubes d'aniline. Le mélange s'échauffe; on aide la réaction en maintenant le vase pendant quelques minutes dans de l'eau tiède, et on la modère au besoin par de l'eau froide s'il se déclarait une vive ébullition.

Au bout d'une heure, on verse de l'eau très-chaude dans le ballon pour dissoudre les cristaux formés, et l'on porte le liquide à l'ébullition pendant quelques minutes jusqu'à ce que le vase ne contienne plus qu'un liquide clair. On ajoute à cette liqueur une solution alcaline qui met en liberté les alcaloïdes sous forme d'une huile que l'on force à remonter dans le col du ballon par une quantité d'eau suffisante.

L'oxydation de l'alcaloïde peut être réalisée par le bichlorure d'étain, par l'iode et par le chlorate de potasse, ou mieux encore par un mélange indiqué par M. Hofmann, qui est formé de 100 grammes de sable quartzeux, de 2 grammes de chlorure de sodium et de 3 grammes de nitrate de cuivre. On en prend 10 grammes sur lesquels on fait couler 1 centimètre cube du liquide huileux que l'on y incorpore avec soin au moyen d'un agitateur en verre, et l'on introduit ce mélange dans un tube en verre de 2 centimètres de diamètre que l'on maintient à 90 degrés au bain-marie pendant huit à dix heures. Nous faisons cette opération très-simplement en mettant ces tubes le soir dans un bain d'eau, recouvert de paraffine, dont la

température reste rigoureusement constante par l'emploi du régulateur de M. Schlœsing. Le lendemain matin, on épuise cette matière dans le tube même par trois traitements à l'alcool tiède que l'on jette sur un filtre et que l'on amène au volume de 100 centimètres cubes.

L'alcool pur donne une liqueur présentant une teinte bois-rougeâtre. L'alcool renfermant 1 pour 100 de méthylène donne une solution manifestement violette à côté de la précédente. A 2.5 pour 100 d'alcool méthylique, la nuance est d'un violet très-accentué qui se fonce considérablement s'il y a 5 et 10 pour 100 de ce dernier alcool.

En comparant, dans des tubes de même calibre, ces liqueurs à des types obtenus par le même moyen avec des mélanges synthétiques en proportions connues que l'on conserve dans des flacons bouchés, on arrive à déterminer, non-seulement s'il y a ou s'il n'y a pas d'alcool méthylique, mais encore à préciser la proportion, comme nous nous en sommes assurés en priant diverses personnes, et notamment M. Peligot, de nous donner des mélanges divers renfermant des proportions d'alcool méthylique inférieures à 10 pour 100.

On y arrive encore au moyen des appareils colorimétriques qui servent dans l'industrie pour l'essai des noirs de raffinerie ; mais on atteint ce but d'une façon absolument sûre en se servant des solutions colorées pour teindre ou imprimer de la laine.

La teinture se fait en ajoutant à 5 centimètres cubes de la solution 95 centimètres cubes d'eau. On verse 5 centimètres cubes de ce nouveau liquide dans une capsule de porcelaine ou dans un vase de Bohême contenant 400 centimètres cubes d'eau placé sur un bain-marie bouillant. On y introduit un fragment de mérinos blanc non soufré de 1 décimètre carré ; au bout de cinq minutes on ajoute de nouveau 5 centimètres cubes et après une demi-heure on retire l'étoffe, on la lave et on la laisse sécher.

L'étoffe est sensiblement blanche s'il n'y a que de l'alcool, et elle présente des tons violets très-inégalement accentués s'il y a 1, 2.5, 5, 10 pour 100 d'alcool méthylique, que l'on compare aux types préparés en même temps avec les liquides synthétiques.

Le plus simple serait, pour une personne ayant à faire fréquemment ces essais, de préparer avec le méthylène employé pour la dénaturation un type avec 10 pour 100 de ce liquide, 90 d'alcool vinique, et d'y ajouter des quantités croissantes d'un type obtenu avec de l'alcool vinique jusqu'à ce qu'on arrive à la même nuance.

On réussit tout aussi bien en opérant par impression ; à cet effet, on ajoute à 5 centimètres cubes du liquide 5 centimètres cubes d'eau et 10 grammes d'eau gommée à 500 grammes de gomme par litre. On applique ce mélange sur une petite planche de bois avec un pinceau, et l'on imprime la couleur sur de la mousseline blanche par pression. On laisse sécher, puis on expose pendant vingt minutes à de la vapeur d'eau l'étoffe placée dans du papier à filtre, on la lave et on la laisse sécher.

Des opérations de teinture de cette sorte, très-faciles à réaliser, peuvent rendre service dans un grand nombre de cas, et nous nous en servons fréquemment pour nous assurer si des sucres apportés à l'expertise légale et colorés doivent leur nuance à la matière naturelle qui se forme dans la cuisson des jus ou si on les a colorés artificiellement avec des matières colorantes de la houille, fraude qui se commet assez fréquemment aujourd'hui, parce que la valeur des sucres est déterminée, non pas à l'analyse chimique, mais d'après leur nuance.

On prend 8 à 10 grammes de sucre, on les agite pendant une dizaine de minutes avec quelques centimètres cubes d'alcool additionné d'un peu d'ammoniaque ; on décante le liquide, on l'évapore presque à sec au bain-marie, on reprend par un peu d'eau et l'on maintient pendant quelques minutes dans le liquide bouillant un fragment de mérinos blanc ; si la couleur est naturelle, l'étoffe ne se colore pas sensiblement, tandis qu'avec les couleurs dérivées de la houille elle prend une teinte jaune ou brune très-accusée. Cet essai n'exige qu'une demi-heure au plus.

Ces recherches ont été faites au laboratoire des commissaires experts du gouvernement au ministère de l'agriculture et du commerce.

LE PHYLLOXERA VASTATRIX

ET LES DOCUMENTS OFFICIELS.

Nous allons emprunter au *Journal de l'Agriculture* de M. Barral l'article suivant, que nous trouvons dans son numéro du 12 juin dernier. On peut lire dans notre dernière livraison de juin, page 542, un premier article sur le même sujet et également du même auteur.

D[r] Q.

On continue à se préoccuper, avec juste raison, des progrès du Phylloxera. Le fléau pourra-t-il être efficacement conjuré par les moyens que la science expérimente en ce moment? L'examen approfondi des faits ne nous permet pas de l'affirmer encore; nous recueillons partout la même impression que nous avons trouvée il y a un mois à Avignon; on ne sait rien sur les résultats définitifs des expériences entreprises. Il faut attendre quelques mois au moins. On a légèrement annoncé un succès purement hypothétique, tout au plus probable. La grande objection à l'emploi des sulfocarbonates de potassium est toujours la grande quantité d'eau qu'il exigerait et la dépense excessive qu'il entraînerait. Arrivera-t-on à tourner la difficulté? C'est possible, mais on ne le saura bien positivement que dans quinze ou seize mois. En effet, pour ne pas répandre de 50 à 100 mètres cubes d'eau par hectare, quantité nécessaire dans le cas où le sulfocarbonate serait utilisé dans son état liquide, il faut le combiner avec diverses substances (1) pour en former une poudre qu'il serait possible de répandre à la main. Mais alors cette matière pulvérulente ne pourrait agir qu'après l'action d'abondantes pluies. L'expérience ne pourra donc être consommée qu'au mois d'octobre ou de novembre, après les vendanges, et ses effets n'en seront constatés que vers le mois de septembre 1876. C'est ainsi que vont les choses en agriculture : les saisons ont besoin de passer pour confirmer les résultats des observations. Quoi qu'il en soit, nous trouvons dans le *Journal officiel* du 7 juin la note suivante, relative aux mesures administratives que l'on propose de prendre pour traiter les nouveaux points d'attaque, au fur et à mesure qu'ils sont signalés :

A la suite d'une délibération unanime de la Société centrale d'agriculture de France, M. le ministre de l'agriculture et du commerce, justement préoccupé des progrès toujours plus rapides du Phylloxera dans nos départements du Midi, a adressé aux présidents des Sociétés d'agriculture, Comices agricoles et Chambres consultatives d'agriculture, une circulaire (2) leur faisant connaître que l'Académie des sciences signalait les sulfocarbonates alcalins comme les substances les plus énergiques contre le Phylloxera, qui aient été proposées jusqu'ici.

Aux termes de cette circulaire, sur la demande adressée au ministère par les viticulteurs, des délégués de l'Académie des sciences sont envoyés sur place pour constater le mal et appliquer le remède. Il est mis à leur disposition, aux frais de l'administration, les produits nécessaires au traitement des ceps malades.

Mais il ne s'agit pas de soigner et de guérir administrativement les vastes régions envahies déjà et depuis un certain temps par le fléau. L'administration ne peut qu'essayer de circonscrire le mal, de l'arrêter dans ses progrès chaque jour plus étendus et plus menaçants. Elle ne peut que traiter toute tache nouvelle avant qu'elle devienne un foyer d'infection, dans tous les cas où la présence de l'insecte aura été constatée à 30 ou 40 kilomètres des localités généralement envahies.

Aujourd'hui, la Commission du Phylloxera de l'Académie des sciences (3) a rédigé des instructions pour déterminer les meilleures conditions d'emploi des sulfocarbonates alcalins dans le traitement des vignes malades; il semble utile de porter le rapport qui les contient à la connaissance du public.

Il est au reste à remarquer que ces instructions s'appliquent aussi bien aux pays totalement infestés où

---

(1) M. Rommier vient de démontrer sa facile décomposition par des engrais ammoniacaux et acides.

D[r] Q.

(2) *Journal officiel* du 9 mai 1875.

(3) Cette Commission est composée de MM. Dumas, secrétaire perpétuel de l'Académie, président; Milne-Edwards, Duchartre, Blanchard, Pasteur, Thénard et Bouley.

l'administration a dû s'en remettre à l'initiative individuelle des viticulteurs, qu'aux localités nouvellement menacées où l'Académie envoie des délégués chargés d'agir conformément aux indications que contient le rapport que nous publions ci-dessous.

L'extrait du procès-verbal de la Commission du Phylloxera de l'Académie des sciences, dont il est fait mention dans la note précédente, se rapporte à la séance du 29 mai de cette Commission ; il est ainsi conçu :

M. le président de la Commission lui communique les instructions qu'il a préparées, de concert avec ses délégués, pour porter à la connaissance des personnes qu'elles intéressent, l'indication des méthodes considérées, quant à présent, comme les plus propres à circonscrire les progrès du Phylloxera.

La Commission donne son approbation à ces instructions et décide qu'elles seront transmises à M. le ministre de l'agriculture et du commerce.

La circulaire du 8 mai 1875, de M. le ministre de l'agriculture et du commerce, a produit immédiatement l'effet qu'on en espérait. Des Comités se forment sur divers points de la France pour appeler l'attention des propriétaires sur les symptômes caractéristiques de l'invasion du Phylloxera et pour examiner, avec l'attention nécessaire, les vignes signalées comme suspectes. Les résultats avantageux des mesures protectrices adoptées par l'administration ne se sont donc pas fait attendre, et son concours a été réclamé déjà, dans les conditions qu'elle avait formulées, pour les points d'attaque suivants :

1° Environs de Sainte-Foix et communes de Vérac et de Lugon, département de la Gironde ;

2° Environs de Bergerac, département de la Dordogne ;

3° Chermignac, près de Saintes, département de la Charente-Inférieure ;

4° Communes de Sablons et de Roussillon, arrondissement de Vienne, département de l'Isère ;

5° Commune de Mézel, département du Puy-de-Dôme, où la brusque découverte du Phylloxera, aux portes de Clermont, est venue porter le trouble dans les esprits prévoyants de l'Auvergne. (1)

MM. Mouillefert, professeur à l'École de Grignon, délégué de l'Académie ; Duclaux, professeur à la Faculté des sciences de Lyon, délégué de l'Académie ; Rommier, délégué de l'Académie, et Truchot, ancien professeur à l'École normale de Cluny, directeur de la station agricole de Clermont-Ferrand, ont été désignés par la Commission pour agir sur les points attaqués ou menacés par ces diverses taches d'invasion.

M. le ministre de l'agriculture et du commerce s'est réservé le soin de les accréditer auprès des autorités des divers départements qu'elles occupent.

Voici la marche que ces délégués auront à suivre.

Ils ne perdront jamais de vue que le Phylloxera fait périr la vigne en la privant de toutes les radicelles qui lui fournissent la nourriture dont elle a besoin et qu'elles puisent dans le sol à son profit. La vigne meurt donc d'inanition. Le Phylloxera la rend malade, d'ailleurs, dès qu'il s'établit sur ses racines, en modifiant la composition et la constitution des liquides nourriciers qu'elles contiennent. Il est donc de principe absolu que, pour sauver les vignes atteintes du Phylloxera, il y a nécessité de les soumettre à un double traitement : « reconstituant pour la vigne, c'est-à-dire emploi d'un engrais approprié ; destructeur contre l'insecte, c'est-à-dire l'emploi d'un toxique bien choisi. »

Pour ranimer la vigne, à l'égard de l'engrais, on doit se renseigner dans la localité même. Chaque propriétaire connaît, par sa propre expérience ou par celle de ses alentours, de quels engrais complémentaires son domaine a besoin et dont la nature varie avec celle du sol. La composition de celui-ci peut exiger tantôt une addition de potasse ou de phosphates, par exemple, tantôt celle des engrais azotés. Lorsque la vigne est atteinte par le Phylloxera, il est nécessaire de lui donner l'engrais que l'expérience a signalé comme le plus convenable, et même d'en augmenter la proportion habituelle.

Dans les pays où la vigne reçoit peu ou même ne reçoit pas d'engrais dans les circonstances ordinaires, il convient, si on veut la sauver, de lui fournir, quand elle est phylloxerée, un engrais complet, tel que le fumier de ferme, le guano, ou des mélanges de tourteaux ou d'engrais animaux torréfiés, de phosphate de chaux et de sels de potasse.

Les liqueurs ammoniacales, telles que les urines pourries, les eaux ammoniacales et la chaux d'épuration des usines à gaz, les mélanges de chaux et de sels ammoniacaux, constituent aussi des moyens qui, tout en contribuant à la destruction du Phylloxera, fournissent à la vigne un aliment azoté d'une grande efficacité.

Mais les sels ammoniacaux et l'ammoniaque ne doivent jamais être employés en même temps que les sulfocarbonates, et seulement quinze jours après au plus tôt, et en couverture.

Sous aucun prétexte, il ne faut abandonner la vigne à elle-même et lui refuser l'engrais que rend indispensable l'état maladif dû à la présence et à l'action de l'insecte.

---

(1) Depuis la rédaction de ce rapport, de nouvelles et nombreuses demandes sont parvenues au ministère de l'agriculture et du commerce.

Pour détruire le Phylloxera, il faut faire usage des insecticides les mieux éprouvés :

1° Le plus simple serait l'eau employée selon le procédé de M. Faucon. L'expérience a démontré qu'après quarante jours de submersion, en hiver, la vigne est débarrassée de l'insecte.

2° Lorsque ce procédé n'est pas applicable, on peut faire usage du sulfocarbonate de potassium, dont le Comité de Cognac a adopté l'emploi.

Le sulfocarbonate de potassium constitue un agent capable de se décomposer sous l'influence de l'acide carbonique libre contenu dans le sol, en carbonate de potasse, sulfure de carbone et hydrogène sulfuré, c'est une source de sulfure de carbone, placée au voisinage des racines (1).

Comme le sulfure de carbone, éminemment vénéneux pour les insectes, peut devenir nuisible à la vigne, surtout pendant l'été, période active de la végétation, il importe d'en régler l'emploi plutôt trop bas que trop haut.

On est d'autant plus fondé à recommander cette précaution qu'il suffit de dissoudre un seul gramme de sulfocarbonate dans 1 hectolitre d'eau (dose septicémique?) pour que l'effet sur le Phylloxera soit encore appréciable dans les expériences sur les vignes en pots; à plus forte raison, si on en porte la dose à 10, 20, 30 ou 40 grammes de sulfocarbonate supposé sec.

Le sulfocarbonate de potassium qu'on livre au commerce, spécialement celui dont les délégués de l'Académie auront à faire emploi, est en dissolution; il contient la moitié de son poids de sel sec. Si on en met 2 ou 3 centilitres par cep ou par mètre carré, la dose sera suffisante en été. Elle représente 3 ou 4 litres de sulfure de carbone en vapeur et autant d'hydrogène sulfuré gazeux, capables en se développant peu à peu de communiquer leur pouvoir toxique à des centaines de litres d'air.

Les expériences de M. Mouillefert à la station de Cognac établissent que le sulfocarbonate n'agit pas seulement au moment de son emploi, mais que son action se développe et continue pendant plusieurs jours.

Le sulfocarbonate doit être employé à l'état de dissolution dans l'eau, et il n'est pas toujours possible de se procurer dans la belle saison les quantités d'eau nécessaires à son application. Mais si on dépose le sulfocarbonate dans le sol, en novembre ou décembre, les pluies d'hiver se chargent de le dissoudre et de le porter au contact des racines couvertes de Phylloxeras, qu'elles en débarrassent. Pour ce dernier cas, le sulfocarbonate peut être rendu transportable en sacs et maniable à la brouette et à la pelle.

Il suffit de l'absorber au moyen d'un engrais pulvérulent, tel que la sciure de bois, la corne torréfiée, les tourteaux, le plâtre en poudre, la chaux éteinte, etc. Les meilleurs excipients sont ceux qui retardent l'action de l'acide carbonique et qui permettent au sulfocarbonate d'attendre l'arrivée de la pluie.

Lorsque la vigne est en pleine végétation, nous avons vu que la dose de sulfocarbonate doit être ménagée. Pendant l'hiver, si l'insecte résiste un peu plus à l'action toxique de cette substance, de son côté, la vigne étant bien moins exposée à en souffrir, la dose peut être augmentée jusqu'au double et au triple.

Lorsqu'il s'agit de traiter une tache isolée, atteignant une quantité limitée de ceps et menaçant par son extension les vignobles d'une région, la question de la dépense à effectuer pour se procurer l'eau nécessaire ne pouvant plus être mise en ligne de compte, il convient de ne point attendre l'automne ou l'hiver pour combattre le mal. En l'attaquant dès qu'il est signalé, on met obstacle d'ailleurs à l'apparition et à l'émigration des Phylloxeras ailés qui se manifestent de juillet en septembre.

Dans ce cas, il convient donc de faire emploi du sulfocarbonate de potassium dissous dans l'eau et porté dans le sol jusqu'aux racines, pour détruire les Phylloxeras aptères.

Après l'application du sulfocarbonate, on couvrira la surface infestée d'une couche de matière spongieuse imprégnée d'huile lourde de goudron de houille. Les vapeurs qu'elle répand sont particulièrement propres à la destruction des Phylloxeras ailés et contribuent même pour une part importante à celle de l'insecte à tous les états, si on s'en sert en été, sur un terrain sec et pénétrable aux vapeurs.

Ces procédés bien appliqués réussiront. Ils ne sont cependant, ni le dernier mot de la science, ni le dernier mot de la pratique; mais déduits de l'application soutenue de la méthode expérimentale, ils ouvrent la voie et, tout en remédiant à une partie du mal, ils montrent comment on doit procéder pour le vaincre plus sûrement encore.

Il est à espérer que les Commissions et les Comités ainsi que les personnes, en grand nombre, que l'importance de la question excite à s'en occuper, découvriront d'autres moyens d'un emploi plus facile ou plus économique pour la destruction du Phylloxera.

Les délégués de l'Académie sont invités à encourager tous les essais, à provoquer la formation des Comités

---

(1) Il est douteux que ces *réactions élégantes*, soupçonnées par M. Dumas, aient lieu dans le sol et se passent comme dans le laboratoire, et, si le sulfocarbonate seul n'est pas vénéneux par lui-même sans le concours de l'acide carbonique qu'il trouvera-là complaisamment dans le sol ou que lui fournira, prétend l'ingénieux chimiste, la respiration du Phylloxera, nous engageons fort les agriculteurs à employer d'autres insecticides. Ajoutons que M. Dumas, dans un mélange pulvérulent qu'il propose, mêle aujourd'hui le sulfocarbonate à de la chaux éteinte, en sorte que cet acide carbonique, quand il s'en formera dans le sol, se portera naturellement sur la chaux et qu'aucune décomposition de sulfocarbonate n'aura lieu, et cependant c'est sur elle que l'on compte pour détruire le Phylloxera! D[r] Q.

locaux de surveillance et à stimuler le zèle par des conférences s'adressant aux instituteurs et aux propriétaires de vignes.

Les prix institués par l'Assemblée nationale en faveur des inventeurs sont l'objet d'un concours qui demeure toujours ouvert.

En attendant, les Commissions locales doivent porter toute leur attention sur les vignes de leur circonscription. Dès qu'un état maladif se manifeste sur quelques ceps, le propriétaire a tout intérêt à prévenir la Commission locale qui s'empressera de faire les constatations nécessaires par l'examen attentif des racines de ces ceps. Le Phylloxera étant reconnu, on circonscrira l'étendue de la partie atteinte et on traitera tous les ceps malades qu'elle contient, ainsi que les ceps sains compris dans une zone de préservation faisant le tour de la tache sur laquelle on a effectué l'opération principale. Pris à son début, le mal sera bien plus sûrement combattu, circonscrit et dominé.

La tache ainsi traitée et les vignes qui l'entourent seront, d'ailleurs, l'objet d'une surveillance toute particulière et tout indice signalant un état maladif des ceps des environs sera l'occasion d'une étude approfondie.

On peut espérer que ces procédés mis en usage régulièrement et patiemment pourront prévenir l'extension de la maladie et que leur emploi dans des localités variées répandra parmi les propriétaires de vignes la connaissance des conditions qu'il y a lieu d'observer et que l'expérience seule peut faire connaître, soit pour tirer le meilleur parti des moyens connus, soit pour en susciter de nouveaux.

En résumé, l'application des sulfocarbonates suppose :

1° Que toute la surface infestée soit traitée ;

2° Que le poison soit porté assez profondément pour atteindre tous les Phylloxeras.

La quantité d'eau à employer pour dissoudre ou délayer le sulfocarbonate peut varier de 4 à 5 litres à 25 ou 30 par mètre carré, selon la nature du sol, sa profondeur et son état sec, humide ou mouillé.

Dans la plupart des cas, il convient de dissoudre le sulfocarbonate dans 2 ou 3 litres d'eau, de verser le liquide sur la place préparée pour le recevoir, et lorsqu'il est bien imbibé, c'est-à-dire après quelques minutes, de répandre par dessus le reste de l'eau.

Pour préparer le sol à recevoir le sulfocarbonate, il résulte des expériences effectuées à Cognac par M. Mouillefert, qu'il faut disposer autour de chaque cep, ou par chaque mètre carré, une excavation carrée à fond plat, de 10 à 15 centimètres de profondeur sur 60 centimètres de côté, et répandre sur la surface la dissolution d'abord et l'eau ensuite.

Lorsque le sulfocarbonate et l'eau sont absorbés, on recouvre le fond de l'excavation d'une couche de coaltar grossièrement divisé par une matière ou engrais spongieux. On laisse sur les bords de l'excavation la terre relevée en talus, jusqu'à la première façon à donner à la vigne.

Les propriétaires des vignes menacées, mais non atteintes encore, pourront se contenter de répandre sur le sol le produit spongieux coaltarisé, sciure de bois ou autre ; c'est le préservatif le mieux indiqué qu'on puisse conseiller contre l'invasion des Phylloxeras émigrants et surtout contre celle des Phylloxeras ailés.

Le secrétaire de la Commission,
CORNU.

Le secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences,
président de la Commission,
DUMAS.

La fortune de la France est fortement menacée par la maladie de la vigne ; il ne faut plus se faire d'illusions à ce sujet. Mais ce n'est pas par quelques promesses de prix qu'on conjurera le danger. Il faut songer à préparer d'autres cultures, si la vigne doit voir diminuer de beaucoup son étendue cultivée. Or, cette diminution est probable. Il faut dire franchement les périls sans exagération, mais aussi sans palliatifs inutiles, et il faut se garder d'annoncer le salut, alors que peut-être il est aussi éloigné que jamais. Ainsi le Phylloxera a détruit la plupart des vignobles de Vaucluse et du Gard ; il a fortement entamé ceux des Bouches-du-Rhône, du Var, de l'Hérault. Dans ce dernier département, qui était le plus riche de France au point de vue de la production des vins, l'arrondissement de Montpellier ne donnera cette année qu'un tiers ou qu'un quart de récolte ; la moitié des vignes aura péri après la prochaine vendange, et probablement l'an prochain ce sera fini. Dans l'arrondissement de Béziers, on constate de tous côtés des points d'attaque ; on peut affirmer que si rien de nouveau n'est découvert ou entrepris contre le fléau, il aura ruiné ce pays avant trois ou quatre ans. De tous côtés on découvre peu à peu le Phylloxera partout ; dans un grand nombre de vignobles où on ne le soupçonne pas, il existe, il travaille souterrainement pour ne signaler sa présence par des signes extérieurs qu'au bout de deux ou trois années. C'est ainsi qu'on estime que dans les Charentes il existe depuis plus de cinq ans, tandis que

l'on ne s'en occupe que depuis trois années seulement. On vient de le trouver en pleine Auvergne, par places de plus d'un hectare : il est probable, d'après la note même qu'on vient de lire, qu'il se trouve dans beaucoup d'autres localités où on ne le soupçonne pas.

Qu'en conclure? C'est que les vignobles de France sont ruinés si la chimie ne tient pas les promesses faites en son nom, ou si l'on n'entreprend pas de grands travaux d'irrigations, puisque, en fin de compte, l'immersion sauve à coup sûr les vignes qui peuvent y être soumises en octobre ou novembre, durant six semaines environ. Déjà beaucoup de vignes sont arrachées et remplacées par d'autres cultures. Mais en supposant même, ce qui est possible, qu'on puisse revenir aux vignes après un certain temps écoulé, les travaux d'irrigations qu'on aura exécutés pour protéger les vignobles placés dans leur périmètre ne seront pas perdus, car l'eau est fécondante de mille et mille manières. Quelques dépenses, même très-considérables, effectuées par l'État avec le concours des départements, seront toutes à l'avantage de la richesse publique. N'est-il pas certain que les recettes de l'impôt des boissons baisseront dans de fortes proportions, par suite de la diminution de la culture de la vigne? En ce moment, on ne s'en aperçoit pas encore au ministère des finances, parce que le vin est toujours abondant à la suite de vendanges successivement très-belles; cette année même, il y aura une superbe vinée, et le vin restera à très-bas prix, au grand désespoir des producteurs. Mais il faut envisager l'avenir. Nous le disons très-haut : il n'y a qu'un moyen de soutenir notre agriculture méridionale, désormais chancelante, c'est de lui donner de l'eau régulièrement, par des canaux économiquement établis.

DE L'ACTION DES LIQUIDES ALIMENTAIRES OU MÉDICAMENTEUX

SUR LES

VASES EN ÉTAIN ET LES ÉTAMAGES CONTENANT DU PLOMB.

Par M. FORDOS.

Dans une note présentée à l'Académie des sciences le 21 septembre dernier, et à la Société chimique le 6 novembre, j'ai fait connaître les premiers résultats que j'avais obtenus en étudiant l'action des liquides alimentaires ou médicamenteux sur les étains plombifères. Déjà plusieurs chimistes, MM. Péligot, Chevallier, Boudet, Gobley, Payen, Bobierre, Latterade, Jeannel, s'étaient occupés du danger que présente le plomb dans les vases et ustensiles en étain. On sait, en effet, que les poteries d'étain dont on se sert journellement renferment une quantité de plomb variable, mais toujours assez considérable. Une ordonnance royale du 16 juin 1839, applicable à toute la France, permet un alliage de 16 à 18 pour 100 de plomb. Mais un arrêté du Préfet de police du 23 février 1853, obligatoire seulement dans le département de la Seine, réduit la quantité de plomb à 10 pour 100.

Dans les hôpitaux militaires on a adopté l'alliage à 5 pour 100, à la suite d'un rapport, fait à l'Académie de médecine par M. Gobley, sur un mémoire de M. Jeannel, pharmacien inspecteur et membre du conseil de santé militaire.

On verra par les expériences que je vais rapporter que si, en diminuant la quantité de plomb dans les poteries d'étain, on atténue le danger que présente ce métal, on ne le fait pas disparaître complétement.

Mes expériences nombreuses et variées ont porté sur de la grenaille et des lames d'étain contenant des quantités variables de plomb, et sur des poteries d'étain dont on fait actuellement usage.

Mais avant d'exposer mes études sur les poteries d'étain, je crois utile de rappeler quelques expériences qui les ont précédées, et qui servent de lien entre mes recherches sur le plomb et le travail actuel.

Après avoir étudié l'action des eaux potables aérées sur le plomb, je me suis demandé ce qui arriverait dans le cas où ce métal se trouverait en contact immédiat avec des métaux

très-oxydables comme le fer et le zinc, ou avec un métal plus avide que lui de combinaison saline comme l'étain. J'ai fait les expériences suivantes :

1° J'ai agité de la grenaille de plomb et de la grenaille d'étain avec de l'eau de l'Ourcq aérée, et j'ai obtenu du carbonate de plomb, accompagné de carbonate de chaux, comme si la grenaille de plomb avait été seule. (Voir mes *Recherches sur le plomb.*) La présence de l'étain n'a exercé aucune influence sur la réaction.

2° La même expérience faite avec de la grenaille de plomb et de la grenaille de zinc a donné un produit blanc qui renfermait du carbonate de plomb, du carbonate de zinc et du carbonate de chaux. La présence du zinc n'a pas empêché l'action de l'eau aérée sur le plomb. Les deux métaux ont été attaqués en même temps.

3° Enfin j'ai expérimenté de la même manière de la grenaille de plomb et de la grenaille de fer et le produit couleur de rouille que j'ai obtenu, traité par l'acide acétique, a donné lieu à un dégagement d'acide carbonique, et a fourni une solution contenant du plomb et du fer ; la solution précipite en jaune par l'iodure de potassium.

Le fer, quoique très-oxydable, n'a pas empêché le plomb d'être attaqué par l'eau aérée.

Action de l'acide acétique sur l'étain. — Quand on agite, au contact de l'air, de la grenaille d'étain avec une solution à 2 pour 100 d'acide acétique, on obtient au bout de quelques minutes une dissolution d'étain précipitant en noir par l'acide sulfhydrique.

Si l'on introduit de la grenaille d'étain dans une solution d'acide acétique bouillante, c'est-à-dire privée d'air, on peut maintenir le liquide à l'ébullition pendant vingt minutes, sans que l'étain soit attaqué. La liqueur n'acquiert pas la propriété d'être précipitée en noir par l'hydrogène sulfuré.

Ces deux expériences prouvent que l'acide acétique n'attaque l'étain qu'avec l'intervention de l'oxygène de l'air.

1° *Action de l'acide acétique sur la grenaille d'étain plombifère.* — Lorsque l'on agite pendant quinze minutes, au contact de l'air, avec une solution d'acide acétique à 2 pour 100, de la grenaille d'étain renfermant 10 et 5 pour 100 de plomb, et que l'on filtre immédiatement, on obtient une dissolution de plomb et d'étain. La présence de ces deux métaux est constatée de la manière suivante : On évapore la liqueur à siccité sur un bain de sable, on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique et on chauffe pour chasser l'excès d'acide ; on a un résidu formé d'oxyde stannique et de nitrate de plomb que quelques gouttes de solution à 5 pour 100 d'iodure de potassium colorent en jaune, et que l'acide sulfhydrique colore en noir.

Même résultat avec de la grenaille à 3 et 1 pour 100 de plomb, après une agitation de vingt à vingt-cinq minutes.

Ces expériences démontrent que le plomb contenu dans les alliages d'étain entre facilement en dissolution en présence de l'air et de l'acide acétique. Ce métal étant très oxydable donne, sous l'influence de l'agitation, de l'acétate de plomb que l'étain n'a pas le temps de réduire complétement. Mais si on cessait d'agiter et si on laissait la dissolution plombique séjourner sur l'étain, tout le plomb serait précipité ; nous verrons tout à l'heure ce fait se produire quand nous expérimenterons sur les poteries d'étain.

2° *Action de l'acide acétique sur des lames d'étain plombifères.* — J'ai exposé des lames d'étain contenant 10, 8 et 5 pour 100 de plomb à la vapeur d'acide acétique en présence de l'air, et au bout d'un temps variable, mais d'autant plus long que la quantité de plomb était moindre, j'ai obtenu, sur les lames, des cristaux d'acétate de plomb.

3° *Action de l'acide acétique sur les poteries d'étain.* — J'ai expérimenté sur des pots en étain contenant de 10 à 18 pour 100 de plomb (1).

Quand on laisse séjourner pendant un mois et plus, dans des pots en étain munis de couvercles, de 100 à 200 grammes de solution d'acide acétique à 1 pour 100, on obtient des résultats qui offrent un certain intérêt. Au bout de quelques jours on remarque sur les parois

(1) Les poteries d'étain renferment souvent plus de 10 pour 100 de plomb, contrairement à l'arrêté du préfet de police, cité précédemment. J'ai trouvé, dans mes analyses, jusqu'à 15 et 16 pour 100 de plomb.

des vases, qui ne sont pas baignés dans l'acide, un produit blanc dont j'ai parlé dans ma première note à l'Académie; un peu plus tard on aperçoit des cristaux, et au bout de trois semaines à un mois on observe des cristaux aiguillés d'acétate de plomb; ceux-ci continuent à se former si on prolonge l'expérience, et on finit par avoir l'intérieur des vases et le dessous des couvercles garnis de ces cristaux.

Ces résultats sont faciles à obtenir avec des poteries contenant de 14 à 18 pour 100 de plomb.

Indépendamment des cristaux d'acétate de plomb, on trouve de l'oxyde stannique sur les parois des vases.

Voici, je crois, l'explication que l'on peut donner des faits observés. Sous l'influence de la vapeur d'acide acétique et de l'oxygène de l'air, il se forme de l'acétate de plomb, qui prend la forme cristalline et se trouve par cela même à l'abri de l'action réductrice de l'étain, ou du moins l'action réductrice ne peut s'exercer que partiellement. L'oxyde stannique est dû à l'oxydation à l'air de l'acétate de protoxyde d'étain qui prend naissance par la réduction partielle du sel de plomb d'abord formé.

Le liquide qui a séjourné au fond des vases est troublé par un dépôt d'hydrate de bioxyde d'étain. On le retire avec une pipette, et on aperçoit au fond et quelquefois sur les parois des granulations noires qui souvent sont déposées en plus grande quantité sur certains points. On peut les séparer de l'oxyde d'étain qui les accompagne, en tenant compte de leur densité. L'examen chimique de ces granulations démontre qu'elles sont formées de plomb réduit. Elles s'aplatissent sous la pression d'un tube de verre en prenant l'aspect métallique. Elles sont attaquées par l'acide nitrique et donnent du nitrate de plomb soluble dans l'eau; il reste après la dissolution du nitrate, des traces d'oxyde stannique, provenant sans doute d'une séparation incomplète.

Le liquide retiré du vase laisse déposer du bioxyde d'étain; il renferme de l'étain en dissolution et pas de plomb ou des traces seulement.

Tous ces résultats me paraissent pouvoir être expliqués de la manière suivante : La solution acide en contact immédiat avec l'alliage attaque le plomb et peut-être (1) aussi l'étain par l'intervention de l'oxygène de l'air. Le sel de plomb produit se trouvant en présence de l'étain est précipité de sa dissolution par ce métal qui prend sa place dans la combinaison saline. Le dépôt de plomb que l'on observe en plus grande quantité à certaines places peut être expliqué, en admettant que les premières molécules de plomb précipitées sur l'étain constituent avec ce métal les éléments d'une pile qui exerce son action décomposante sur l'acétate de plomb au fur et à mesure de sa formation. Le plomb se dépose sur le plomb déjà précipité, et l'étain entre en dissolution à l'état d'acétate de protoxyde.

Le bioxyde d'étain précipité est dû à l'action de l'oxygène de l'air sur l'acétate de protoxyde.

J'ai étudié l'action que l'acide acétique exerce sur les poteries d'étain dans un temps très court. J'ai mis 30 grammes de solution d'acide acétique à 1 et 2 pour 100 dans des pots de la capacité d'un litre et munis de couvercles. Après vingt-quatre heures j'ai retiré l'acide en ayant soin de mouiller les parois des vases de manière à dissoudre le sel de plomb qui s'y était formé. J'ai obtenu constamment une dissolution de plomb et d'étain. La liqueur, dans la plupart des cas, précipite immédiatement en jaune par la solution à 5 pour 100 d'iodure de potassium. Quand on n'a pas cette réaction, on évapore comme je l'ai indiqué précédemment, à propos de la grenaille, et on constate facilement la présence du plomb dans le résidu.

La quantité de plomb qui se dissout est variable; elle dépend de celle qui est contenue dans l'étain, et aussi de l'état de la surface des pots, et peut-être encore de quelques conditions atmosphériques. En dosant le plomb à l'état de sulfate j'ai eu les nombres suivants : sulfate de plomb 0gr.028 — 0gr.030 — 0gr.035 — 0gr.020 — 0gr.086 — 0gr.022 — 0gr.060 — 0gr.010 — 0gr.008.

---

(1) Je dis peut-être, parce que je suis porté à croire que le plomb seul est attaqué, et que le sel d'étain que l'on trouve dans la liqueur est dû uniquement à la réduction de l'acétate de plomb d'abord produit.

Lorsque l'on répète plusieurs fois de suite la même expérience sur le même vase, la quantité de plomb qui se dissout va en diminuant. Ce fait est dû à ce que le plomb est attaqué de préférence à l'étain, de sorte qu'après plusieurs essais il existe à la surface du vase moins de plomb qu'au début. On rend à la surface son premier état en la frottant avec du sable fin ou en laissant séjourner dans les pots un liquide acide tel que la limonade tartrique (1) ou la solution d'acide acétique, et même, dans ce dernier cas, le plomb peut augmenter. Nous avons vu précédemment que par le séjour prolongé d'une solution d'acide acétique on a une dissolution d'étain et un dépôt de plomb à la surface des vases. Ce phénomène se produit dans les pots dont on se sert tous les jours pour mettre des boissons acides, et le plomb déposé s'oxydant rapidement, on obtient, quand les vases sont restés exposés à l'air, du plomb en dissolution, aussitôt que l'on y met des liquides de nature acide tels que vin, cidre, bière, limonade.

On conçoit que le même phénomène pourra se produire quelle que soit la quantité de plomb contenu dans l'alliage.

J'ai aussi expérimenté sur un vase ne contenant que 5 pour 100 de plomb, tel qu'on les emploie dans les hôpitaux militaires.

J'ai mis dans un vase de la capacité d'un litre 20 grammes de solution à 2 pour 100 d'acide acétique, et au bout de vingt quatre heures j'ai retiré le liquide en ayant soin de le promener sur les parois du vase pour dissoudre le sel de plomb qui s'y était formé, et j'ai obtenu une dissolution de plomb et d'étain.

Les expériences que je viens de rapporter permettent de comprendre comment, et dans quelles circonstances, les liquides alimentaires tels que vinaigre, vin, bière, cidre, deviennent plus ou moins plombifères par leur passage ou leur séjour dans les poteries d'étain contenant du plomb.

Tout ce que je viens de dire des poteries d'étain est applicable aux étamages qui contiennent souvent même beaucoup plus de plomb. Des recherches sur les étamages faites à Bordeaux par M. Jeannel, à Nantes par M. Bobierre, et à Paris par M. Gobley ne laissent aucun doute sur ce point. Moi-même, en appliquant le procédé d'essai que j'ai présenté dernièrement à l'Académie, j'ai pu constater que presque tous les étamages renferment une plus ou moins grande quantité de plomb.

Je citerai les expériences que j'ai faites sur deux vases étamés.

Dans une casserole en fer battu de la capacité de 3 litres, étamée à l'étain fin, *au dire de l'étameur* (j'avais recommandé d'employer de l'étain fin), j'ai mis 50 grammes de solution d'acide acétique à 2 pour 100; au bout de vingt-quatre heures j'ai retiré le liquide, en ayant soin de dissoudre le sel de plomb formé sur les parois, et j'ai eu une liqueur qui précipitait abondamment en jaune par l'iodure de potassium.

La même expérience faite avec de l'eau vinaigrée (vinaigre 10, eau 40) a donné le même résultat.

J'ai dosé le plomb dissous dans les expériences précédentes, et j'ai obtenu sulfate de plomb $0^{gr}.065$ — $0^{gr}.078$ — $0^{gr}.038$.

J'ai expérimenté de la même manière un poêlon en cuivre, étamé dans une maison qui doit inspirer toute confiance, et les résultats ont été semblables.

L'introduction du plomb dans les étamages peut présenter quelquefois un véritable danger. Car dans beaucoup de préparations culinaires on emploie le vin, le vinaigre et autres produits acides ; le sel marin lui-même, qui entre dans tous nos aliments, peut attaquer le plomb allié à l'étain. Il en résulte que beaucoup de nos aliments renferment du plomb. Si des accidents ne sont pas plus fréquemment observés, cela tient à ce que la quantité de plomb enlevée aux

---

(1) J'ai laissé séjourner pendant dix jours de la limonade tartrique dans 3 pots en étain. Après ce laps de temps, j'ai précipité les liquides par l'acide sulfhydrique. Les précipités recueillis, lavés et calcinés ont donné $0^{gr}.280$, $0^{gr}.311$, $0^{gr}.303$ d'oxyde stannique renfermant des traces de plomb.

Les pots bien lavés et laissés à l'air pendant plusieurs jours m'ont fourni immédiatement une dissolution de plomb, quand je les ai traités par une solution d'acide acétique ou par de l'eau vinaigrée.

vases n'est pas ordinairement bien considérable, et que, lorsque des accidents se produisent, on leur attribue une autre cause, ou on n'en cherche pas l'origine; le plomb, d'ailleurs, est un poison subtil dont les effets ne se font souvent sentir qu'à la longue. Tout récemment cependant des indispositions graves se sont montrées dans un de nos grands établissements scholaires, et il a été reconnu qu'elles étaient occasionnées par des aliments cuits dans des vases étamés avec de l'étain plombifère. L'analyse de l'étamage a donné 35 pour 100 de plomb.

La conclusion à tirer des faits consignés dans ce travail, c'est que le plomb devrait être exclu, d'une manière absolue, des poteries d'étain. Si l'étain ne peut pas être employé seul, on cherchera à lui associer un ou plusieurs des métaux suivants : fer, nickel, bismuth, cuivre, antimoine. Ces deux derniers entrent déjà dans quelques alliages d'étain, il reste toutefois à examiner jusqu'à quel point ils sont inoffensifs à l'état d'alliage.

Quant aux étamages, des règlements de police (1) exigent qu'ils soient faits à l'étain fin. Il reste donc à exercer une surveillance plus active et plus effective. Ne pourrait-on pas aussi établir des pénalités plus fortes, assimiler, par exemple, à une tentative d'empoisonnement, le plomb étant un poison, l'introduction de ce métal dans les étamages ?

Paris, 9 juin 1875.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 17 mai. — M. le Secrétaire perpétuel fait connaître à l'Académie la perte considérable que les sciences viennent d'éprouver en la personne de l'un de ses plus éminents correspondants, M. Thuret. Ses découvertes, si originales et si fécondes, sur le mode de reproduction des algues, objet de la plus vive attention du monde savant, l'avaient placé au rang le plus élevé parmi les naturalistes de notre époque.

M. Thuret, qui avait déjà été proposé pour le prix biennal, devait être présenté de nouveau.

M. Brongniart se joint à M. le Secrétaire perpétuel et au Président de l'Académie pour accentuer les regrets de la section pour cette perte cruelle.

— Observations méridiennes des petites planètes, faites à l'Observatoire de Greenwich et à l'Observatoire de Paris, pendant le premier trimestre de l'année 1875, communiquées par M. Le Verrier.

Les observations ont été faites, à Paris, par MM. Perigaud et Folain.

— Observations sur une note de M. Trutal relative à un dépôt pliocène des Pyrénées-Orientales; par M. Leymerie.

— Sur la vessie natatoire du *caranx trachurus* et sur la fonction hydrostatique de cet organe; par M. A. Moreau.

— Sur les ferments chimiques et physiologiques; par M. A. Muntz. — La différence qui existe entre les ferments doués de vie et les ferments consistant en une substance azotée non organisée est établie depuis longtemps. M. Dumas a appliqué à ces derniers la qualification très-caractéristique de *ferments non reproductibles;* ils n'ont, en effet, rien de ce qui caractérise l'être vivant : ils ne sont pas aptes à se multiplier, non plus que toute autre substance chimiquement définie.

La dénomination commune qu'on applique à ces deux classes d'agents de transformation ne peut donc se justifier que par la similitude de leur mode d'action sur les matières aptes à subir leur influence.

Il est quelquefois difficile, en présence de certaines transformations, de décider s'il y a intervention ou non d'êtres organisés, et l'observation microscopique ne permet pas toujours de trancher cette question. On comprend, en effet, qu'il puisse exister des organismes vivants qui, soit par leur petitesse, soit par leur ressemblance avec des corpuscules inorganisés, soit par la valeur de leur indice de réfraction, échappent à l'œil du micrographe.

(1) Mais ces règlements de police ne sont pas applicables à toute la France.

Il y a un caractère qui établit quelquefois une différence entre ces deux sortes de fermentations, caractère cependant très-incertain : les ferments doués de vie ont leur maximum d'action situé à une température variant de 25 à 40 degrés; tandis que la généralité des ferments chimiques a ce maximum situé sensiblement plus haut, à une température où la vie ne se manifeste plus que difficilement.

Un certain intérêt s'attachant à la distinction de ces deux ordres de phénomènes, confondus sous le nom de *fermentations*, j'ai cherché un agent qui permît de les distinguer nettement. Le chloroforme remplit entièrement les conditions voulues : il empêche absolument toute fermentation concomitante de la vie; il est absolument sans influence sur les fermentations d'ordre chimique.

Cette propriété me permettra, je l'espère, d'aborder sous un point de vue nouveau l'étude des virus et des autres matières d'origine animale qui sont aptes à jeter des désordres dans l'organisme vivant. On pourra, en effet, faire la distinction entre les virus qui paraissent agir à la manière de la diastase et de ses analogues et les liquides altérés produisant les symptômes de la septicémie, qu'on croit devoir attribuer à des animalcules, les vibrions. Il sera possible aussi de faire la part de l'intervention des êtres organisés dans ces fermentations ou transformations curieuses que M. Berthelot a décrites.

— Expériences et observations relatives à la fermentation visqueuse; par M. A. Baudrimont. — L'auteur a eu occasion d'examiner un sucre en grains cristallins, venant de la Réunion, et dont la solution aqueuse était devenue très-visqueuse; il a reconnu que dans cette circonstance le sucre n'avait pas été altéré, car il l'a retrouvé tout entier dans sa solution alcoolique, mais que cette viscosité était due à un développement tout spécial du ferment qu'il renferme. Il y a trouvé une petite quantité d'azote, mais beaucoup moins que dans les ferments albuminoïdes qui sont l'origine de la plupart des ferments connus.

— Note sur la théorie des cyclones; par M. de Castes.

— M. G. J. Martin Saint-Ange adresse, pour le concours du prix Serres, un mémoire intitulé : *Recherches anatomiques, physiologiques et pathologiques sur l'œuf humain dans ses rapports avec les maladies du fœtus.* Un Atlas dessiné par l'auteur avec un grand talent accompagne ce mémoire.

— M. P. Bouniceau, à propos de la communication de M. de Lesseps sur le maintien des ports, adresse une note dans laquelle il rappelle qu'il a fait exécuter, en 1856, une drague à formes marines, destinée à draguer l'entrée du port du Havre en dehors des jetées, c'est-à-dire en dehors de tout abri.

— Observations de la lune et d'étoiles de même culmination, faites à l'Observatoire de Melbourne, adressées par M. Robert Ellery et communiquées par M. Le Verrier.

— Nappes mercurielles; par M. C. Decharme.

— Sur les précautions à apporter dans les ascensions en hauteur. Note de M. de Fonvielle. Voici une bonne vérité trouvée par le grimpeur en ballon, et dont M. de la Palisse aurait été jaloux : « *Une ascension en hauteur*, dit-il, *doit être arrêtée du moment que l'opérateur ou ses aides éprouvent un trouble notable dans leurs fonctions organiques.* Du reste, à ce moment, les observations cessent d'avoir une valeur quelconque. » Si même elles en ont jamais eu une, ajouterons-nous.

— M. de Quatrefages présente à l'Académie, au nom de la Commission exécutive du Congrès international de géographie, une brochure où sont réunis les divers documents relatifs à ce Congrès.

— Comité secret à trois heures trois quarts.

Séance du 24 mai. — Observations de la lune faites aux instruments méridiens de l'Observatoire de Paris pendant l'année 1874, communiquées par M. Le Verrier.

— Quelques remarques sur la discussion au sujet des cyclones; par M. Faye.

— Étude des taches et des protubérances solaires de 1871 à 1875; par le Père Secchi.

— Conditions du maximum de rendement calorifique des machines à feu. Note de M. A. Ledieu.

— L'Académie procède à la nomination d'un correspondant pour la section d'Astronomie, en remplacement de M. de Candolle, élu associé étranger.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 42,

M. Bentham obtient.....................	41 suffrages.
M. Parlatore.........................	1 —

M. Bentham est proclamé élu.

— M. Frémy, président de l'Académie, s'exprime en ces termes :

« Il y a peu de jours, je remerciais, au nom de l'Académie, les officiers de marine qui viennent de rendre de si grands services à la science.

« Aujourd'hui, c'est à des savants et à des *savants purs* que nous adressons nos félicitations, car la mission de Nouméa a été confiée, comme l'Académie le sait, à M. André, astronome de l'Observatoire, et au savant physicien M. Angot. »

M. Angot est un *savant pur* et n'a aucun lieu de parenté avec la fille de madame Angot.

« Le pays n'oubliera pas, continue M. Frémy, qui décidément a la spécialité des félicitations et des compliments, que, dans cette mémorable expédition scientifique, les missionnaires de l'Académie ont rivalisé entre eux de dévouement et de patriotisme.

« Les marins ont eu les qualités du savant, et les hommes de science, nous le disons avec fierté, se sont conduits comme de braves marins. »

Pal mal tourné pour un chimiste. Nous finirons par croire que M. Frémy veut aussi se présenter à l'Académie française.

M. André remercie bien M. Frémy de son certificat pour lui et pour son confrère M. Angot, et commence la lecture de son voyage en résumant brièvement les observations faites par eux.

— Sur la détermination des singularités de la courbe gauche, intersection de deux surfaces d'ordres quelconques qui ont en commun un certain nombre de points multiples. Note de M. L. Saltel.

— Sur la dissociation du violet de méthylaniline et sa séparation en deux couleurs sous l'influence de certains tissus normaux et pathologiques, en particulier par les tissus en dégénérescence amyloïde. Note de M. V. Cornil, présentée par M. Wurtz. — Lorsqu'on colore certains tissus organiques, soit normaux, soit pathologiques, avec le violet de méthylaniline pur ou avec le violet de Paris de MM. Poirrier et Lauth, il se produit une dissociation du violet en deux couleurs : l'une violet rouge, l'autre bleu violet. Chacune de ces couleurs se fixe avec une constance remarquable sur certains éléments. La couleur, l'intensité et la fixité de la coloration varient, du reste, suivant les tissus examinés et suivant la force de la solution employée.

M. Cornil fait connaître les résultats d'un grand nombre d'expériences faites sur les tissus et les organes de l'homme et des animaux normaux et pathologiques, et en particulier l'influence que les tissus en dégénérescence amyloïde ont sur la séparation de cette couleur. Dans ces circonstances, les parties dégénérées prennent la couleur violet rouge, tandis que les parties saines sont colorées en bleu. M. Cornil termine en ajoutant que par la comparaison des préparations obtenues par l'iode avec celles dues par le violet de méthylaniline dans la dégénérescence amyloïde, on peut dire que ce dernier est destiné à remplacer l'iode dans l'étude des organes atteints de cette dégénérescence, lorsqu'on voudra en faire une analyse histologique complète.

— Application de la méthode graphique à l'étude du mécanisme de la déglutition. Note de M. S. Arloing, présentée par M. Bouley.

— Sur un nouveau procédé opératoire de la cataracte (extraction à lambeau périphérique). Note de M. de Wecker. — Ce procédé, destiné à prévenir les insuccès trop fréquents qui résultent de l'emploi du procédé classique de Daviel, consiste : 1° à sectionner la cornée à son point de jonction avec la sclérotique; 2° à faire sortir le cristallin sans recourir à l'agrandissement de la pupille; 3° à prévenir les enclouements de l'iris au moyen d'instillations d'une solution de sulfate neutre d'ésérine.

— Sulfuration du cuivre et du fer par un séjour prolongé dans la source thermale de Bour-

bon-l'Archambault; observation d'une brèche avec strontiane sulfatée et plomb sulfuré dans la cheminée ascensionnelle de cette source; par M. de Gouvenain.

— Sur les migrations du Phylloxera du chêne; par M. de Lichtenstein. — L'auteur signale avec confiance, ayant affirmé ses premières observations, ce fait unique, croit-il, en entomologie, d'un insecte commençant sa vie sur un végétal et la finissant sur un autre.

— Un grand nombre de mémoires sont envoyés pour le Concours des prix.

— Sur quelques réactions des sels de chrome; par M. A. Étard. — On ne connaît pas jusqu'à présent de réaction qui permette de transformer instantanément et à volonté les sels de sesquioxyde de chrome d'une modification dans une autre.

Les sels verts ne deviennent violets sous l'influence de l'acide azotique qu'au bout d'un temps plus ou moins long. Divers réactifs permettent d'obtenir un résultat immédiat. Les sels verts passent au violet carmin dès qu'on les additionne à froid d'une petite quantité d'azotite de potasse. La teinte carminée qui se développe au moment du mélange des deux dissolutions, et qui ressemble à celle des composés amidochromiques, disparaît peu à peu pour faire place au bleu violet qui a l'alun de chrome pour type.

Le sulfocyanure de potassium produit, mais plus lentement, les mêmes phénomènes. Enfin les dissolutions de chrome vertes précipitées par la potasse donnent un hydrate vert insoluble dans l'ammoniaque, lequel en se dissolvant dans l'acide acétique un peu concentré prend une couleur carmin violet; dans ce cas la teinte carminée ne passe pas au violet bleu avec le temps.

Les sels violets deviennent vert clair en quelques secondes à froid, sous l'influence des arséniates ou de l'acide arsénique libre; ils ne peuvent plus revenir au violet pour les azotites. L'azotate d'argent ne précipite pas l'acide arsénique de ces sels.

— Sur les camphènes; par M. J. Riban.

— Sur une réaction du sulfure de carbone. Passage de sulfure de carbone à l'acide sulfocyanhydrique. Note de MM. C. Saint-Pierre et G. Jeannel. — Des expériences faites, il résulte que le sulfure de carbone, en présence : 1° de l'ammoniaque seule; 2° du nitrate d'ammoniaque et de la potasse; 3° du nitrate d'ammoniaque et du sulfure de potassium, donne lieu, soit à chaud, soit à froid, soit en tube ouvert, soit en tube scellé, à une production de sulfocyanure caractéristique. La réaction signalée par ces chimistes est connue et, M. Dumas rappelle que M. Gélis s'en est servi depuis longtemps pour fabriquer industriellement des quantités importantes de ferrocyanures au moyen des sulfocyanures ainsi produits. M. Regnault ajoute de son côté que, dans les usines à gaz, il se produit des milliers de kilogrammes de sulfocyanure d'ammoniaque.

Connue ou non, MM. Saint-Pierre et Jeannel proposent de remplacer les sulfocarbonates par les sulfocyanures contre le Phylloxera.

— M. C. Bernard présente, au nom de M. le docteur Jourdanet, un ouvrage en deux volumes, intitulé : « *Influence de la pression de l'air sur la vie de l'homme.* » Et un autre ouvrage de M. Campana sur l'organogénie, contenant une étude sur la *respiration des oiseaux*, et une monographie de l'*appareil respiratoire du poulet*.

— M. le général Morin présente la deuxième livraison du tome VI de la *Revue d'artillerie* et analyse les travaux remarquables que contient cette livraison.

A bientôt le tour de M. Chasles avec les livraisons du prince de Boncompagni.

Séance du 31 mai. — Recherches sur les sulfines; par M. A. Cahours.

— Le Ministre de l'instruction publique avait demandé à l'Académie de lui désigner un de ses membres pour faire partie du Conseil supérieur des Beaux-Arts. Dans la séance d'aujourd'hui, M. Chevreul a été désigné par les suffrages de ses confrères.

— Sur des courbes gauches du genre zéro; par M. Saltel.

— Altération de la Seine aux abords de Paris, depuis novembre 1874 jusqu'en mai 1875. Note de M. A. Gérardin. — L'appréciation du degré d'altération de l'eau se fait par le dosage de l'oxygène dissous dans l'eau. Le titre *oxymétrique* dans une station est la moyenne des titres trouvés à cette station, en prenant des échantillons à 50 centimètres de la surface et à 50 centimètres du fond, vers la rive gauche, au milieu et vers la rive droite.

On doit analyser l'eau de la surface et celle du fond, car on trouve dans les deux cas des titres généralement différents. Si l'altération est en progrès, le titre à la surface, est plus élevé que celui du fond. L'inverse a lieu quand les eaux s'améliorent. Tous les débris organiques déversés par les égouts, les algues et les infusoires, après leur mort, semblent se comporter comme les cadavres des animaux. Leur décomposition commence au fond de la rivière, et un peu plus tard ils remontent à la surface pour s'élaborer à l'air. Il en résulte que le fond des rivières et des étangs ne peut s'infecter; au contraire, il fournit aux poissons un milieu dans lequel l'oxygène est abondant.

On doit prendre des échantillons vers la rive gauche, au milieu, et vers la rive droite; car, dans une rivière, l'eau se mêle difficilement. Les différents courants marchent parallèlement en restant distincts pendant de grandes distances.

— Nouveau mode de préparation de l'acide formique très-concentré, au moyen de l'acide oxalique déshydraté et d'un alcool polyatomique; par M. Lorin. — Nous publierons ce mémoire *in extenso.*

— Isomérie des chlorhydrates $C^{10}H^{16}, HCl$. Note de M. J. Riban.

— Recherches sur les fonctions du ganglion frontal chez le *Dystiscus marginalis;* par M. E. Faivre.

— Sur l'organisation et la classification naturelle des acariens de la famille des gamasides. Note de M. Mégnin.

— Étude expérimentale sur le principe toxique du sang putréfié. Note de M. V. Feltz. — Voici les conclusions de l'auteur : « Le sang ayant passé par toutes les périodes de la putréfaction jusqu'à sa dessication en plein air, déterminant toujours, au bout d'un certain temps d'incubation, les accidents de la septicémie, nous sommes en droit d'admettre qu'il reste toujours dans nos matières inoculées des germes qui, introduits dans le sang normal, y développent le travail septique dont les infiniment petits sont l'indice le plus certain.

— Sur l'aortite chronique; par M. P. Jousset.

— Nouvelle méthode de traitement du rhumatisme cérébral par l'hydrate de chloral; par M. le docteur Bouchut.

— Il n'y a point eu de mer intérieure au Sahara. Note de M. Pomel. — Après avoir rappelé divers passages de son ouvrage intitulé *le Sahara*, où il pose, dès 1872, cette question et la résout négativement, l'auteur ajoute :

« Tout cela était écrit et publié avant l'agitation soulevée par M. le capitaine Roudaire, auteur de la question de la mer intérieure. C'est donc avec une légitime satisfaction que je signale cette confirmation de mon sentiment avec ce que vient d'observer M. l'ingénieur Fuchs. Il y a plus : la mission de M. Roudaire vient de constater géométriquement la discontinuité de la dépression des chotts au-dessous du niveau de la mer, et ainsi s'évanouit définitivement le mirage de la mer intérieure de Gabès et en même temps celui, plus décevant encore, de la grande mer saharienne.

— Influence de la sécheresse sur les cryptogames et en particulier sur la classe des acotylédones; par M. E. Robert. — Au point de vue de l'agriculture et de l'arboriculture, une destruction aussi générale, causée par la grande sécheresse qui a régné depuis janvier jusqu'à fin avril de cette année, peut avoir une certaine portée. En effet, à cette heure, dans toutes les places où les mousses ont été détruites par la sécheresse, on voit les dycotylédonés qu'elles étouffaient prendre plus de développement, les graminées taller davantage, enfin les collines se tapisser de verdure.

— Origine du Phylloxera à Cognac; par M. Mouillefert.

— Sur l'emploi du xanthate de potasse contre le Phylloxera; par MM. Ph. Zoeller et A. Grete. — La solution aqueuse de ce sel étant mise en contact avec le sol, du sulfure de carbone pur se produit au bout de quelque temps. Cette production est plus rapide et plus active si le sel est mélangé au sol avec une addition de superphosphate.

Le développement du sulfure de carbone, qui commence dès que l'humidité intervient, peut durer des jours entiers selon la quantité de sel employée. Le plus commode est donc d'employer en même temps le xanthate et le superphosphate. Ces deux sels peuvent être répandus sur le sol à l'état sec, ou mieux enfouis, car les pluies effectuent alors la transfor-

mation, qui procure en même temps, aux ceps, de la potasse et de l'acide phosphorique favorables à leur accroissement.

Le xanthate de potasse a l'avantage de ne pas produire de l'acide sulfhydrique, en général nuisible pour les plantes. M. Dumas met en note de cet article, qu'il avait bien pensé à ce sel mais que le prix lui avait paru inabordable à cause du prix élevé de l'alcool rectifié que sa préparation comporte; il coûte bien plus cher que les sulfocarbonates, dont la production simplifiée n'exige ni l'intervention de cet agent, ni l'emploi de la potasse caustique fondue. Le principe d'action des xanthates est le même d'ailleurs que celui des sulfocarbonates.

— Influence de l'humidité sur le Phylloxera. M. Villedieu écrit qu'il vient de découvrir sur les mœurs du Phylloxera un fait très-important, qui va jeter, selon lui, un grand jour sur les moyens de le détruire. Voici quel est ce grand jour : *En temps de sécheresse*, le Phylloxera *descend;* en temps de pluie, ou en arrosant, *il monte.*

— M. Reymonet écrit à l'Académie qu'il est parvenu à greffer la vigne sur des arbrisseaux dont les racines ne peuvent servir de nourriture au Phylloxera.

— M. F. Moll fait savoir qu'il a employé avec succès, contre les dévastations des larves, des hannetons et des limaces, une solution composée de savon mou et de goudron de houille, ou mieux d'huile lourde (*dead oil*) celle qui sert à imprégner les billes pour chemin de fer.

— Recherche sur la vitesse d'aimantation et de désaimantation du fer, de la fonte et de l'acier; par M. Deprez.

— Sur le pouvoir rotatoire du sucre cristallisable et sur la prise d'essai des sucres soumis à l'analyse polarimétrique; par MM. V. de Luynes et A. Girard. — Mémoire important.

— Recherches sur le pouvoir émissif des feuilles. Note de M. Maquenne.

— Remarques concernant une note de M. Gayon, sur les attérations spontanées des œufs; par M. Béchamp.

— Sur la production de la fibrine du sang; par M. Gautier. — La coagulation du sang n'est point un acte vital; elle n'est point due à l'union d'une matière albuminoïde aux éléments gazeux du sang, puisqu'on peut, sans détruire sa coagulabilité, sécher le plasma dans le vide et même à 110 degrés. Dans une prochaine note, je me propose d'aborder le vrai mécanisme de ce mystérieux phénomène.

Séance du 7 juin. — Des effets différents d'une même température sur une même espèce au nord et au midi; par M. A. de Candolle. — D'après des observations nombreuses et variées, il est permis de croire que la même température ne produit pas un effet semblable sur une même espèce dans des pays de climat différent. Au nord, la même chaleur paraît accélérer la végétation plus que dans le Midi. Les expériences très-nombreuses de l'auteur ont été exécutées, en janvier et en février, sur des rameaux en apparence identiques, et provenant les uns de Montpellier, que M. Martins avait envoyés à l'auteur, les autres coupés par lui-même à Genève et ayant comme les premiers des bourgeons également formés. Les conditions de température, de lumière et d'humidité étant exactement les mêmes, les derniers se sont toujours montrés plus précoces que les autres.

— M. de Lesseps fait hommage à l'Académie d'un ouvrage intitulé : *Lettres, journal et documents pour servir à l'histoire du Canal de Suez.* (1854, 1855, 1856.)

— Recherches sur la polarisation rotatoire magnétique; par M. Henri Becquerel. — Depuis la découverte de Faraday, le phénomène de la polarisation rotatoire magnétique a été l'objet de nombreuses études. On a remarqué que les substances douées d'une forte réfraction possèdent généralement un grand pouvoir rotatoire magnétique; mais les exceptions que présente cette règle ont empêché, jusqu'ici, de lier entre elles ces deux propriétés physiques. Le phénomène est, en effet, fort complexe et souvent modifié par la polarité magnétique que les molécules des corps peuvent acquérir.

J'ai pensé que, si les corps étaient peu magnétiques et très-réfringents, l'influence de la réfraction pourrait devenir prépondérante, et qu'il serait possible, dans ces conditions, de manifester une relation entre la réfraction et la rotation magnétique.

C'est ce qu'a exécuté l'auteur et ce qu'il résume dans la note avec cette conclusion : que l'expérience montre, en effet, que dans les corps faiblement magnétiques et très-réfringents,

qui n'avaient pas été étudiés jusqu'ici, l'accroissement du pouvoir rotatoire magnétique suit en général l'accroissement de l'indice de réfraction.

— Sur une nouvelle méthode et sur un nouvel instrument de télémétrie (mesure rapide des distances). Note de M. Giraud-Teulon.

— Sur la transformation du camphre des laurinées en camphène, et réciproquement des camphènes en camphre; par M. J. Riban.

— Sur la thiamméline, nouveau dérivé du persulfocyanogène. Note de M. J. Ponomareff.

— Sur la dissociation du sulfocarbonate de potassium en présence des sels ammoniacaux; par M. Rommier. — Cette observation très-importante de l'auteur nous paraît devoir diminuer beaucoup la confiance dans l'emploi des sulfocarbonates et confirme ce que nous disait dernièrement M. Baron-Barthélemy, pharmacien à Beziers, accrédité par le Ministre de l'agriculture auprès de la Commission centrale du Phylloxera, qu'il n'avait aucune confiance dans les sulfocarbonates, parce qu'ils seraient décomposés aussitôt leur passage dans le sol. Or, voici M. Rommier, un des délégués de l'Académie, qui, voulant s'expliquer pourquoi, tandis que le sulfocarbonate de potasse se conserve indéfiniment à l'état de dissolution aqueuse, le sulfocarbonate d'ammoniaque, au contraire, perd rapidement son efficacité, a reconnu que si l'on verse une dissolution de sel ammoniacal, sulfate, azotate, dans du sulfocarbonate de potasse, on obtient presque instantanément un trouble considérable causé par la précipitation de sulfure de carbone, 20 pour 100 au moins de ce que peut contenir la solution, ce qui, au point de vue de la pratique, explique les insuccès déjà obtenus. En effet, si une solution de sulfocarbonate de potasse est mélangée à un engrais ammoniacal, et que ce mélange ne soit pas employé de suite, le sulfure de carbone se sépare en partie et s'évapore dans l'air; l'action toxique du mélange devient alors nulle ou du moins affaiblie; si, au contraire, un pareil mélange est employé de suite, le sulfure de carbone libre, qui se produit trop promptement à la fois, agit sur la vigne et détermine la mort du cep. D'où cette recommandation de M. Rommier de proscrire les engrais ammoniacaux et acides et d'essayer, avant leur emploi, toute substance qu'on pourrait mêler à l'insecticide, pour s'assurer qu'elle n'a pas sur le sulfocarbonate une action décomposante. On voit combien ces complications vont apporter d'ennuis aux agriculteurs. Décidément, M. Dumas a été mal inspiré en se mêlant à la question, imposant, en quelque sorte, par son autorité de président, l'emploi d'une substance conseillée par lui, décourageant les autres chercheurs dont on n'essaye pas les produits qu'ils proposent, et pesant, sans le vouloir, sur la Commission tout entière, alors que son titre de président lui imposait la neutralité la plus absolue. Puisque nous avons cité le nom de M. Baron-Barthélemy, donnons une note que publiait dernièrement le *Journal vinicole* sur l'emploi qu'il propose d'un insecticide à base de mercure. De l'onguent mercuriel, délayé dans de l'eau de savon ou simplement des lessives de cendres, a une action insecticide très-grande, bien connue du reste; 10 grammes d'onguent mercuriel dans 1 litre d'eau suffisent pour donner à cette eau une force insecticide suffisante. Cette eau, passée avec un pinceau flexible sur les parties des plantes attaquées des pucerons et autres insectes, les en débarrasse instantanément.

Cette eau savonneuse mercurielle glisse et s'étend facilement sur les racines de la vigne, et ne coûterait pas plus de 5 francs les 100 kilogrammes. C'est donc abordable.

Un autre procédé du même auteur, c'est l'emploi des *cendres vitrioliques*, appelées aussi *terres sulfureuses*, *cendres noires*, dont on exploite en ce moment des carrières, principalement à Forges-les-Eaux (Seine-Inférieure), à Mareuil-Lamothe (Oise), à Cormicy (Marne), à Rollot (Somme), à Bourg et Commins (Aisne), employées comme engrais au pied des souches, seules ou mélangées à d'autres engrais, tueront aussi le phylloxera, et seront préventives par le dégagement constant d'acide sulfureux. Ces terres ne sont pas chères; elles pourront être dès le commencement employées en assez grande quantité; elles donneront une grande vigueur à la végétation de la vigne, à tel point qu'il faudra peu à peu en diminuer la quantité en les mélangeant à d'autres engrais.

Un rapport fait à M. le Ministre de l'agriculture et du commerce, le 11 avril 1863, dit que dans le duché du Luxembourg, elles ont, à cette époque, guéri une maladie de la vigne qui ressemblait beaucoup à l'oïdium.

Nous avons fait faire des expériences à quelques propriétaires qui sembleraient confirmer cette vertu.

Une fois ces terres bien connues, il est probable qu'on en découvrirait dans quelque bassin moins éloigné des vignobles du Midi, ce qui pourrait rendre leur emploi encore plus facile et moins coûteux.

Ces moyens, et d'autres encore, ont été proposés et remis à M. Marès, depuis le 31 décembre 1873. Mais on sait que M. Marès, aujourd'hui officier de la Légion d'honneur, n'a malheureusement confiance qu'en ce que propose son illustre et grand ami, M. Dumas.

— M. DE VIBRAYE signale à l'Académie l'apparition, dans les vignobles du Loir-et-Cher, d'un *hemiptère* qui paraît voisin du *Phytocoris gothiens*. La récolte de certains clos a été sérieusement compromise depuis un mois. L'insecte attaque directement la grappe et en provoque rapidement l'atrophie en se portant sur les pédicelles et les boutons.

— Théorie des surfaces de révolution qui, par voie de déformation, sont superposables les unes aux autres et chacune à elle-même dans toutes ses parties; par M. F. RECCH.

— Position géographique de l'île Saint-Paul. Note DE M. MOUCHEZ.

— Sur le fluorène et l'alcool qui en dérive. Note de M. PH. BARBIER, présentée par M. BERTHELOT.

— Recherches sur la taurine. Note de M. ENGEL, présentée par M. WURTZ.

— Sur le bibromure de l'acide angélique. Note de M. E. DEMARÇAY, présentée par M. CAHOURS.

— Trois observations d'accidents produits par la foudre. Note de M. PASSOT, présentée par M. LARREY.

— Analyse du charbon minéral de l'île Sudéroë; par MM. BEGHIN et CH. MÈNE. — Depuis longtemps on a signalé dans l'ile Sudéroë, l'une des iles Feroë, des couches importantes de charbon. Ce charbon est enclavé dans des roches de dolérite; nous avons cru utile d'en faire l'analyse, afin surtout de le classer comme combustible industriel.

L'analyse chimique par distillation et incinération nous a donné les chiffres suivants :

Matières volatiles..........	46.520
Carbone cokifié............	51.980
Cendres....................	1.500

La densité de ce charbon est de 1.3531. Pour le pouvoir calorifique nous avons obtenu 17gr.110 de plomb, ce qui, divisé par 34 et multiplié par 7.815, donne le chiffre de 5.030.

L'analyse élémentaire nous a conduits aux chiffre suivants, pour 100 :

Carbone..............................	70.672
(A l'étuve) Humidité, eau mécanique.......	1.052
Cendres..............................	1.500
Hydrogène............................	5.148
Azote, oxygène.......................	21.628
	100.000

D'après cette composition, la forme spéciale du coke et ses caractères physiques, ce charbon nous paraît devoir être rangé dans la classe des *lignites jayets*, et appartenir, comme âge, aux charbons de l'époque tertiaire.

— M. TRESCA donne des renseignements sur un projet de poste atmosphérique de Paris à Versailles; par M. CRESPIN.

— M. EMM. LIAIS adresse une note sur la parallaxe du soleil. Il a obtenu par l'opposition de mars, en 1860, à l'aide d'observations faites à Rio-de-Janeiro, la valeur de 8″.760. Il fait remarquer l'accord de ce résultat avec le nombre qu'on déduit des expériences de M. Cornu sur la vitesse de la lumière, en adoptant la constante de l'aberration trouvée par M. Struve, c'est-à-dire 20″.445. Il se propose de profiter, pour de nouvelles déterminations, des oppositions de mars qui auront lieu cette année, et en 1877, dans des circonstances favorables.

— Comité secret à quatre heures un quart.

Séance du 14 juin. — Découvertes des petites planètes 144 et 145, faites à Clinton (New-York) par M. Peters, communiquées par M. Le Verrier.

— Découverte de la petite planète 146, faite à Marseille par M. Borrelly, annoncée à l'Observatoire de Paris, par dépêche télégraphique de M. Stephan, communiquée par M. Le Verrier.

— Note de M. Chevreul sur l'explication de nombreux phénomènes qui sont une conséquence de la vieillesse (3e mémoire). — Profitons de cette étude fort peu chimique pour demander à M. Chevreul où en est son volume sur le suin et les analyses du guano? Est-ce une conséquence de la vieillesse que ce long retard à finir le volume que l'Académie a mis à sa disposition?

— Recherches sur les variations solaires (suite), par M. P. Desains.

— Sur la synthèse des camphres par l'oxydation des camphènes. Note de M. Berthelot. — Cette note, moitié miel et moitié vinaigre sur M. Riban, sera analysée en son temps.

— Sur la trombe de Caen; par M. Faye.

— Remarques complémentaires sur le rôle du *substratum* dans la distribution des lichens saxicoles; par M. Weddell.

— Abaissement probable du débit des eaux courantes du bassin de la Seine dans l'été et l'automne de 1875. Note de MM. E. Belgrand et G. Lemoine.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte que la section de géométrie vient de faire dans la personne de M. Le Besgue, son plus ancien correspondant, décédé à Bordeaux le 12 juin.

— Avis de la Commission des paratonnerres sur une disposition nouvelle proposée pour les magasins à poudre, par M. Fizeau, rapporteur. — Voici la critique faite au plan de construction remis par le ministère de la guerre, qui avait consulté l'Académie.

« Dans tous les cas, il conviendra toujours d'éviter, dans la construction des cheminées d'aérage, l'emploi de toute pièce métallique d'un volume un peu considérable; il sera même utile de remplacer par des grillages en bois les treillis et grilles métalliques qui, dans le projet, doivent se trouver aux extrémités inférieures et supérieures des cheminées. On pourrait craindre, en effet, dans le cas d'un coup de foudre essuyé par les paratonnerres voisins, que ces parties métalliques discontinues ne pussent, par influence, donner lieu à des étincelles d'induction, toujours redoutables dans le voisinage des poudres.

A ce même point de vue de la possibilité de manifestations électriques à une certaine distance d'un coup de foudre, la Commission croit devoir particulièrement appeler l'attention sur la nature des caisses en partie métalliques destinées à renfermer les poudres. D'après le projet, ces caisses, d'une contenance de 50 kilogrammes, doivent être construites en bois et zinc, et rangées, dans le magasin, jusqu'au nombre de plus de mille, suivant deux piles parallèles pouvant atteindre une étendue de 16 mètres de longueur sur $1^{m}.60$ de largeur et 4 mètres de hauteur. Un développement aussi considérable de surfaces métalliques, même discontinues, présente des conditions trop favorables aux manifestations électriques par influence pour qu'il n'y ait pas à concevoir des craintes sérieuses dans de telles circonstances, même avec un système complet de paratonnerres supposés dans le meilleur état possible. Il conviendrait donc de n'employer aucune pièce métallique de quelque étendue dans la construction des caisses destinées à l'emmagasinement des poudres. »

— Théorie des surfaces de révolution qui, par voie de déformation, sont superposables les unes aux autres et chacune à elle-même dans toutes ses parties; par M. F. Reech.

— Sur un système de distribution dans les machines à vapeur. Mémoire de M. Sekowski, présenté par M. Resal.

— Sur la synthèse d'un terpilène ou carbure camphénique; par M. G. Bouchardat. — Ce mémoire important sera apprécié, comme il le mérite, par M. Naquet.

— M. A. Barthelemy adresse une note sur un procédé permettant de mesurer le coefficient de dilatation absolue du mercure.

— M. A. Rivière adresse une note sur des apparences de formations sédimentaires que présentent les roches granitiques employées au dallage des trottoirs de Paris.

— M. E. Jourdy adresse une note sur la forme des baies du littoral algérien.

— Sur la théorie de la dissolution et de la cristallisation ; par M. Lecoq de Boisbaudran.

— Rapport sur la chute de deux pierres météoriques dans les États-Unis; par M. J. Lawrence Smith, de Louisville (Ky.)

— Influence des forêts sur le climat, et variations de la température avec les phases de la végétation. Note de M. L. Fautrat, présentée par M. Ch. Sainte-Claire Deville. — « Les déterminations faites sous bois et hors bois établissent clairement le pouvoir réfrigérant de la forêt. C'est pendant la saison chaude que ce résultat est le mieux accusé. En mai, juin, juillet, août (1874), la forêt a abaissé de 1°.20, 1°.75, 1°.95, 1°.53 la température moyenne prise à $1^{m}.40$ du sol.

Des observations faites au-dessus du massif et en dehors, à une même altitude de 14 mètres, il semble résulter que l'effet est en rapport avec les phases de la végétation. La température serait *un peu plus élevée*, au-dessus de la cime des arbres, pendant les mois du printemps ou de l'épanouissement des bourgeons et, par conséquent, lors du maximum d'élimination de l'acide carbonique. »

— M. E. Maumené propose d'adopter, pour la prise d'essai habituelle des sucres, la moyenne entre le nombre $16^{gr}.20$, qui résulte du travail de MM. de Luynes et Girard, et le nombre $16^{gr}.10$ qu'on peut déduire de la détermination faite par M. Broch sur la raie D. La moyenne serait alors $16^{gr}.15$.

— M. Ch. Bernard offre à l'Académie, au nom de l'auteur, M. Vulpian, deux volumes de ses leçons sur l'*appareil vaso-moteur*, faites à l'École de médecine de Paris.

— A cinq heures, l'Académie se forme en Comité secret.

— Lundi prochain 21 juin, séance publique annuelle et distribution des Prix. M. Bertrand, le nouveau Secrétaire perpétuel, y fera son premier éloge académique officiel, l'éloge de M. Elie de Beaumont, et M. Fremy y prononcera un discours ronflant.

Séance du 21 juin. — Voici les prix qui ont été décernés et que nous ne publierons que très-sommairement cette fois-ci, faute de place et aussi de temps.

GRAND PRIX DES SCIENCES MATHÉMATIQUES.

Théorie mathématique du vol des oiseaux. — Le mémoire n° 2 est de M. A. Penaud. Il obtient une récompense de *deux mille francs.* — Le mémoire n° 4 est de MM. Abel Hureau de Villeneuve et Joseph Crocé-Spinelli. La Commission a proposé pour ce dernier un encouragement de *mille francs.* Malheureusement pour la science aérostatique, un des deux auteurs ne peut plus répondre à cet appel.

La question proposée est retirée du concours. Pourquoi ?

GRAND PRIX DES SCIENCES PHYSIQUES.

Étude de la fécondation dans la classe des champignons. — La question, quoique n'étant pas résolue, ayant été très-bien traitée dans les deux mémoires 1 et 2, la Commission ne décerne pas le prix, mais le partage néanmoins entre les auteurs. Le mémoire n° 1 est de MM. Maxime Cornu et Ernest Roze ; le mémoire n° 2 est de M. Sicard.

PRIX DE MÉCANIQUE.

Prix Poncelet. — Il est décerné à M. Bresse, pour son ouvrage intitulé : *Cours de mécanique appliquée professé à l'École des ponts et chaussées.*

Prix Montyon, mécanique. — Le prix est décerné à M. le lieutenant-colonel Peaucellier.

Prix Plumey. — M. Joseph Farcot obtient le prix de la fondation Plumey.

ASTRONOMIE.

Prix Lalande. — Un prix d'égale valeur est décerné à MM. Mouchez, Bouquet de la Grye, Fleuriais, André, Heraud et Tisserand. Le prix Lalande est sextuplé ; chaque lauréat recevra donc 300 francs au lieu de 50 francs, le prix Lalande étant de la modeste somme de 300 francs.

STATISTIQUE.

Prix Montyon, statistique. — Le prix est décerné à M. de Kertanguy ; des mentions honorables sont accordées à M. de Saint-Genis et à M. Loua.

CHIMIE.

Prix Jecker. — La section de chimie a décidé que le prix Jecker serait partagé, pour l'année 1874, entre MM. Reboul et G. Bouchardat.

Une part de *trois mille francs* a été accordée à M. Reboul, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Besançon, pour son important travail sur les éthers du glycide, lesquels, par assimilation directe de l'eau, des acides et des alcools, reproduisent les éthers de la glycérine, ainsi que pour ses intéressantes recherches sur les hydrocarbures et particulièrement sur les dérivés chlorés, bromés et chlorobromés du propylène, dont l'étude l'a conduit à la découverte du propylglycol normal.

Une part de *deux mille francs* a été attribuée à M. Bouchardat fils, agrégé aux Écoles de médecine et de pharmacie, pour ses travaux sur les éthers de la mannite et de la dulcite, ainsi que pour la reproduction artificielle de cette dernière par l'action de l'amalgame de sodium sur le lactose modifié par les acides. En outre, M. G. Bouchardat, en faisant agir ce même amalgame sur une dissolution de glucose, a constaté qu'indépendamment de la production de la mannite, résultat acquis antérieurement à la science, il y avait formation d'alcools mono-atomiques et particulièrement d'alcools vinique et isopropylique, fait dont personne ne saurait méconnaître l'importance.

BOTANIQUE.

Prix Desmazières. — Le prix est décerné à M. J. de Seynes.

Prix de La Fons-Melicocq. — Le prix est partagé à titre d'encouragement entre M. Calley, pharmacien au Chesne, et MM. Éloy de Vicq et Blondin de Brutelette.

ANATOMIE ET ZOOLOGIE.

Prix Thore. — Le prix est décerné à M. Aug. Forel, pour son ouvrage considérable ayant pour titre : *Les fourmis de la Suisse.*

MÉDECINE ET CHIRURGIE.

Prix Bréant. — La Commission accorde, à titre d'encouragement, une récompense de *trois mille cinq cents francs* à M. Ch. Pellarin, et une seconde de *quinze cents francs* à M. Armieux, à prélever sur les cinq mille francs des intérêts annuels du prix Bréant.

Prix Montyon, médecine et chirurgie. — La Commission décerne trois prix de *deux mille quatre cents francs* à MM. Dieulafoy, Malassez et Méhu, par ordre alphabétique : le premier pour son ouvrage : *Sur l'aspiration des liquides morbides dans le traitement des maladies chirurgicales;* le second, pour son travail : *De la numération des globules rouges du sang;* le troisième, le docteur C. Méhu, pour avoir fait connaître dans sept mémoires, les uns imprimés, les autres manuscrits, certains progrès qu'il a fait faire à l'art de guérir, en recherchant la composition, par rapport au sang, des liquides épanchés dans les cavités naturelles et accidentelles, et tirant de cette connaissance des déductions pour le pronostic et le traitement.

Trois mentions de mille francs sont accordées à MM. Berenger-Feraud, Létievant et Peter, et des citations honorables, *mais sans monacos*, sont faites, dans le rapport, sur les ouvrages de MM. Béni-Barde, J. Bourrel, Hergott, Dechaux, Lunier, Angel-Marvaud, Moncoq, Toussaint Martin et Salle.

PHYSIOLOGIE.

Prix de physiologie expérimentale. — La Commission décerne deux prix de même valeur à MM. Arloing et Tripier, pour leur travail d'expérimentation pure : *Des conditions de la persistance de la sensibilité dans le bout périphérique des nerfs sectionnés*, et l'autre à M. Sabatier, pour son travail d'anatomie comparée, accompagné des considérations physiologiques que le sujet comporte, intitulé : *Études sur le cœur et la circulation centrale dans la série des vertébrés.*

PRIX GÉNÉRAUX.

Prix Trémont. — La Commission a décerné ce prix à M. Achille Cazin, professeur au lycée Condorcet, et lui en a réservé la jouissance pendant les années 1873, 1874, 1875.

Prix Gegner. — Ce prix est décerné à M. Gaugain, pour l'aider à poursuivre ses travaux sur l'électricité et le magnétisme.

Prix fondé par Mme la marquise Laplace. — Ce prix est donné à M. Badoureau (Jean-Paul-Albert), né à Paris, le 18 mai 1853, sorti le premier, en 1874, de l'École polytechnique, et entré, en qualité d'élève ingénieur, à l'École des Mines.

L'ATTRACTION ET LA RÉPULSION PRODUITES PAR LE RAYONNEMENT.

Réponse de M. W. CROOKES à M. Osborne REYNOLDS (1).

Je n'avais pas l'intention de répondre à la lettre du professeur Osborne Reynolds, publiée dans ce journal, mais plusieurs personnes ont pensé que je devais en dire quelques mots.

Si le professeur Reynolds avait eu soin de ne pas me répondre avec des idées qui lui sont venues « au moment où il allait envoyer son article, » il se serait épargné bien des rectifications.

Mes mille expériences, il veut les réfuter toutes par le petit nombre d'expériences faites par lui; cela est peu convenable, et il y a de la précipitation à venir, trois ans après notre découverte, nous dire, tout à coup, qu'il l'explique entièrement avec une parfaite certitude, et que nous ne sommes pas capable de le comprendre; enfin, le professeur Reynolds est peu avisé lorsqu'il semble nous dire que lui-même ne sait peut-être pas tout expliquer dans le phénomène, mais qu'il connaît quelqu'un qui l'expliquera sous peu.

Le professeur Reynolds semble baser toutes ses déductions sur quelques-unes de nos expériences qui étaient faites avec une quantité sensible de gaz, et il ne tient aucun compte de celles où il n'y en avait pas de trace appréciable, comme, par exemple, dans celles faites dans le vide chimique.

Il devrait prouver que, dans ces dernières expériences, il reste du gaz ou de la vapeur, et qu'il en reste assez pour produire les effets mécaniques. Il nous dit que les forces augmentent à mesure que la densité du gaz diminue; cela est vrai pour la vitesse; quant à la force, elle ne saurait croître que jusqu'à une certaine limite, à partir de laquelle le nombre des particules ou des molécules diminue, et, par suite, aussi la force par laquelle leur mouvement est produit. En disant le contraire, le professeur Reynolds fait croire à quelque erreur involontaire de sa part. Je suppose qu'il n'a pas voulu parler de force sans matière. La comparaison avec le son n'est pas très-heureuse, car le son diminue très-rapidement avec la pression; et, bien que la vitesse soit la même, la force est petite. Et que dira-t-il pour le cas où il n'y a pas de chaleur, mais seulement de la lumière? J'admets très-volontiers des molécules et des forces, mais je ne vois pas que ce puisse être aucune de celles avec lesquelles je suis familier.

Je travaille sur ce sujet, et je voudrais arriver à une conclusion vraie. Des hommes de science ne doivent pas trop s'effrayer d'une nouvelle loi naturelle, car il y en a encore beaucoup qui nous restent à connaître pour que les secrets de la nature nous deviennent accessibles.

Je ne nie en aucune façon que ces phénomènes ne se rattachent pas à des mouvements moléculaires, mais il me semble que le professeur Reynolds ne l'a ni expliqué, ni prouvé.

Son explication n'a trait qu'à une partie de mer expériences, surtout lorsqu'il dit que « ces expériences ont avec la théorie kinétique des gaz le même rapport que le pendule de Foucault avec la rotation de la terre. » Cette comparaison est bien hardie pour le sujet, si nous en considérons le côté dont la démonstration n'est pas encore établie.

Le professeur va loin lorsqu'il dit que mes expériences sont « la seule démonstration

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, juin 1875, p. 552.

directe qui ait été faite de la théorie kinétique des gaz. » C'est possible; mais alors les physiciens se seront trop facilement contentés de leurs théories.

J'aurais pu dire davantage, mais je préfère attendre. Ce n'est pas par de petites notes qu'il faut procéder lorsqu'il s'agit de l'explication d'une question aussi vaste et aussi importante. WILLIAMS CROOKES.

Londres, juin 1875.

COMPTES-RENDUS DES PROGRÈS CHIMIQUES.

Par M. ALFRED NAQUET.

Notice sur deux nouveaux dérivés de l'acide phlorétique.

Par MM. W. KOERNER et P. CORBETTA.

Les recherches variées, et sur certains points très-étendues, que M. Hlasiwetz et quelques-uns de ses élèves ont exécutées sur l'acide phlorétique, découvert par ce savant chimiste en 1855, ne suffisent pas pour établir d'une manière définitive la constitution de ce corps. Bien que ces travaux aient démontré d'une façon indubitable l'homologie de l'acide phlorétique avec les acides salycilique, oxybenzoïque et oxydracylique, cependant l'acide phlorétique présente sous divers aspects certaines anomalies qui, actuellement encore, attendent une explication plausible. On ne peut pas savoir jusqu'à présent, avec certitude, quel est le nombre et le mode de groupement des chaînes latérales qui s'y trouvent substituées à l'hydrogène de la benzine.

Pendant que l'acide phlorétique, par sa propriété de produire une coloration avec le chlorure ferrique, se rapproche de l'acide salycilique, la manière dont il se comporte avec la potasse en fusion atteste une étroite parenté entre lui et l'acide oxydracylique; c'est en acide oxydracylique, en effet, qu'il se convertit dans ces conditions. Mais, d'autre part, les propriétés du phlorol — qui dérive de l'acide phlorétique par élimination d'anhydride carbonique — et spécialement le point d'ébullition de ce corps (en admettant qu'il ait été donné exact) rendent ces analogies douteuses. De fait, le phlorol bout à une température plus élevée que les deux éthylphénols synthétiques préparés pour la première fois par MM. Fittig et Kieson, et plus tard par MM. Beilstein et Kuhlberg; et cependant il est certain que l'un de ces éthylphénols correspond à l'acide oxydracylique.

Ces considérations, unies à ce hasard que d'autres travaux leur avaient laissé comme résidu de grandes quantités d'acide phlorétique pur, ont déterminé MM. W. Kœrner et P. Corbetta à entreprendre l'étude de ce composé. Bien que cette étude, dans laquelle ils se proposent surtout d'examiner les produits de substitution de l'acide phlorétique et du phénol qui en résulte, soit loin d'être terminée, MM. Kœrner et Corbetta ont jugé utile de publier, dès à présent, une note sur deux nouveaux acides qui sont à l'acide phlorétique ce que l'acide anisique et l'acide éthyloxydracylique — dont, par leurs caractères, ils se rapprochent beaucoup — sont à l'acide oxydracylique.

Ces chimistes les ont préparés dans l'espoir d'arriver ainsi à déterminer directement, de la manière la plus sûre et la plus rapide, le nombre et la position des chaînes latérales dont le carbone est directement uni au nucleus de la benzine. Ils ont pensé qu'ils pourraient appliquer à l'étude de la structure de ces oxacides aromatiques la méthode d'oxydation dont s'est servi M. Fittig pour les hydrocarbures, en employant le même artifice à l'aide duquel l'un d'eux est déjà parvenu à étendre cette méthode aux phénols. On se rappelle que l'artifice dont nous parlons consistait à oxyder non point directement les phénols, mais les anisols correspondants. La basicité des acides résultant de l'oxydation ferait ainsi connaître le nombre et le groupement des chaînes latérales contenues dans les acides primitifs. En fait, l'expérience a confirmé cette prévision.

ACIDE MÉTHYLPHLORÉTIQUE.

Pour préparer l'acide méthylphlorétique, on dissout, dans l'alcool méthylique anhydre :

Acide phlorétique..............	1	molécule.
Potasse pulvérisée..............	2	— $^1/_2$.

après quoi on évapore la liqueur à siccité au bain-marie. Dès que la dessiccation est complète, on introduit le résidu dans un petit ballon muni d'un bouchon de caoutchouc à deux trous, dont l'un reçoit un petit entonnoir à robinet, tandis que, dans l'autre, entre l'extrémité inférieure d'un long et grand réfrigérant de Liebig renversé. Par sa partie supérieure, le réfrigérant est uni à un long tube vertical qui plonge, de 30 à 40 centimètres, dans un cylindre de mercure. L'appareil étant ainsi disposé, on y verse, par l'entonnoir à robinet, assez d'alcool méthylique pour convertir la masse solide en une pâte. Cela fait, on y introduit, tou, jours au moyen de l'entonnoir à robinet, un excès (3 molécules) d'iodure de méthyle qu'on laisse arriver sur la matière avec une grande lenteur pour éviter une réaction trop violente. Le mieux est de ne se décider à ajouter une nouvelle quantité d'éther méthyliodhydrique que lorsque l'action de la quantité introduite précédemment est complétement épuisée, ce que l'on reconnaît à la diminution de la chaleur dégagée.

Dans ces conditions, la réaction marche régulièrement, et si, après l'introduction complète de l'iodure de méthyle, on porte le mélange à l'ébullition et l'on maintient celle-ci pendant quelques heures, pas la moindre trace d'acide phlorétique n'échappe à l'éthérification. Après complet refroidissement, on a une masse saline, cristalline, qui renferme de l'iodure de potassium, du méthylphlorétate de méthyle et du méthylphlorétate de potasse. De ce mélange complexe, on retire l'alcool méthylique et l'iodure de méthyle par distillation au bain-marie. On dissout ensuite le résidu dans l'eau et l'on agite la solution aqueuse avec de l'éther, qui dissout le méthylphlorétate de méthyle ; enfin, l'on ajoute, à la liqueur aqueuse séparée de l'éther, assez d'acide chlorhydrique pour en précipiter tout l'acide méthylphlorétique qui s'y trouve à l'état de sel potassique.

La solution éthérée laisse, en s'évaporant, une huile dense et brunâtre qui cristallise au bout de quelque temps. Il suffit de distiller ce corps avec de la vapeur d'eau pour l'avoir incolore et d'une odeur aromatique agréable. Le produit cristallise alors rapidement en grandes et splendides tables qui ressemblent beaucoup à celles d'anisate de méthyle. Ces tables fondent au-dessus de 38 degrés et distillent vers 178 degrés (température non corrigée) presque inaltérées. Nous disons *presque* inaltérées parce que le produit perd, cependant, son odeur aromatique à laquelle se substitue une légère odeur d'empyreume, ce qui n'arrive plus si l'on opère la distillation dans le vide. Chauffé avec une solution aqueuse de potasse, le méthylphlorétate de méthyle se saponifie facilement et il se forme une solution incolore de méthylphlorétate potassique, dont on précipite l'acide méthylphlorétique au moyen de l'acide chlorhydrique à l'état cristallin et tout à fait blanc ou à peu près. On lave ce précipité à plusieurs reprises avec de l'eau froide, qui le dissout fort peu, et on le fait ensuite cristalliser une fois dans l'eau bouillante. S'il est par hasard un peu coloré, on le décolore en ajoutant, avant la filtration, quelques traces de noir animal à sa solution aqueuse bouillante.

Ainsi purifiés, et surtout s'ils se sont déposés par un refroidissement lent, les cristaux sont assez gros, bien séparés et ressemblant beaucoup à ceux de l'acide α toluique (phénylacétique), dont ils partagent, en outre, l'éclat et la faculté de se sublimer en partie au bout de quelque temps. Ils sont difficilement solubles dans l'eau froide, dont 100 parties ne dissolvent que $0^g.111$ à 25 degrés ; l'eau bouillante les dissout mieux et ils sont beaucoup plus solubles encore dans l'alcool et l'éther. Par l'évaporation lente de leur solution aqueuse, ils se déposent sous la forme de petits prismes à facettes très-distinctes. Leur solution aqueuse n'est pas colorée par le chlorure ferrique. Ils se subliment facilement sur un bain-marie ; leur point de fusion est à 103 degrés.

Comme l'acide anisique, l'acide méthylphlorétique est monobasique et forme une série de sels dont quelques-uns cristallisent bien. Celui qui cristallise le mieux de tous est le *sel de baryum*. Par le refroidissement lent d'une solution aqueuse modérément concentrée, il se dépose en lamelles de plusieurs centimètres de long et de 2 à 3 centimètres de large, mais

de peu d'épaisseur ordinairement. Ces lamelles sont parfaitement incolores et possèdent un magnifique éclat adamantin. Le méthylphlorétate de baryum renferme de l'eau de cristallisation qu'il perd à 140 degrés et dont la proportion n'a point encore été publiée.

Le *sel potassique* ne cristallise qu'au sein de dissolutions très-concentrées et sous la forme d'aiguilles qui se groupent en sphères et qui, une fois formées, se redissolvent difficilement dan l'eau.

ACIDE ÉTHYLPHLORÉTIQUE.

En substituant, dans la méthode de préparation de l'acide précédent, l'alcool ordinaire à l'esprit de bois et l'iodure d'éthyle à l'iodure de méthyle, on obtient un mélange d'éthylphlorétate de potassium et d'éthylphlorétate d'éthyle. En remplaçant l'iodure par le bromure de méthyle, les auteurs n'ont plus obtenu que de l'éthylphlorétate de potassium. Le bromure d'éthyle n'a exercé aucune action sur ce sel une fois formé et il ne s'est, par conséquent, pas produit d'éther diéthylique, comme lorsqu'on fait usage de l'iodure.

L'acide éthylphlorétique pur cristallise dans l'eau en paillettes très-blanches, d'un éclat extraordinaire, que, par leur aspect extérieur, il serait absolument impossible de distinguer de la cholestérine pure. Il commence à se sublimer au-dessous de 100 degrés et fond à 106°,5. Sa solution aqueuse ne donne aucune coloration avec le chlorure ferrique. Quant à ses sels, ils sont absolument analogues à ceux de l'acide méthylé.

PRODUITS D'OXYDATION DES ACIDES MÉTHYL ET ÉTHYLPHLORÉTIQUE.

Comme nous l'avons déjà dit, le but que se proposaient surtout MM. Kœrner et Corbetta, en préparant ces corps, était de les oxyder pour arriver ainsi à la connaissance du nombre de chaînes latérales contenues dans l'acide phlorétique.

Si l'acide phlorétique représente un des six acides phénol-propioniques isomères (1), l'acide méthylphlorétique doit nécessairement fournir, en s'oxydant, de l'acide méthylsalycilique, de l'acide méthyloxybenzoïque ou de l'acide anisique.

Si, d'autre part, les trois atomes de carbone, que nous venons de supposer à l'état de propyle ou d'isopropyle, ne constituent pas une seule chaîne latérale substituée à un seul atome d'hydrogène du phénol, l'oxydation doit donner lieu à la formation d'un acide di ou tribasique.

Ainsi la basicité du produit d'oxydation devait faire connaître le nombre des chaînes latérales contenues dans l'acide primitif. Quant à la position relative de ces chaînes, on les déduirait de la *nature* de l'acide obtenu.

Guidés par ces considérations, MM. Kœrner et Corbetta ont oxydé l'acide méthylphlorétique pur au moyen d'un mélange d'acide sulfurique étendu et de dichromate de potassium, en employant des quantités calculées de chaque substance. A cet effet, dans une solution froide renfermant :

Dichromate potassique....... ...	36 parties.
Acide sulfurique................	64 —
Eau..........................	72 —

ils ont introduit 10 parties d'acide méthylphlorétique pur, et ils ont placé le tout dans un ballon spacieux communiquant avec un grand appareil à reflux.

Il s'est aussitôt manifesté une réaction très-violente ; le mélange s'est échauffé spontanément, sans cependant atteindre l'ébullition, avec production d'une masse épaisse due à un abondant dégagement d'anhydride carbonique. En même temps, se manifestait l'odeur anisique. Après que la réaction se fut ralentie, on agita le ballon et, quand le refroidissement fut complet, on étendit d'eau la liqueur qui était devenue très-verte. Le précipité cristallin fut recueilli sur un filtre, lavé à l'eau froide et cristallisé dans l'eau bouillante. Une seule cristallisation suffit pour obtenir un produit tout à fait pur. Ce produit fut reconnu identique

---

(1) Il doit exister, en effet, trois acides phénol-propioniques et trois acides phénol-isopropioniques.

à l'acide anisique et fut obtenu en quantité presque correspondante à la quantité théorique. Il cristallisait en aiguilles blanches, fondait à 175 degrés, était sublimable et donnait, avec le carbonate de soude, l'anisate de sodium qui est si caractéristique.

En employant une quantité un peu moindre du mélange oxydant, en étendant davantage les liqueurs et en remplaçant l'appareil à reflux par un réfrigérant ordinaire, de manière à empêcher les vapeurs condensées de refluer dans le ballon, il a été facile d'obtenir de l'aldéhyde anisique.

L'acide éthylphlorétique, soumis au même traitement, ne commence à réagir sur le mélange oxydant que lorsqu'on chauffe, et la réaction, lente et calme, exige pour être complète que l'action de la chaleur soit très-prolongée. Le produit résultant, purifié comme nous l'avons dit plus haut, et recristallisé dans l'alcool faible, se présentait sous la forme de paillettes d'un grand éclat, qui commençaient à se sublimer à 185 degrés et fondaient à 195°.3. Ces propriétés — comme toutes les autres — l'identifient avec l'acide éthyloxydracylique (qu'on appelle de préférence aujourd'hui *éthylparaoxybenzoïque*), préparé pour la première fois par MM. Ladenburg et Fitz.

MM. Kœrner et Corbetta ont essayé, en opérant comme pour l'aldéhyde anisique, de préparer l'aldéhyde correspondante à cet acide éthylé. Mais leurs expériences sur ce point n'étaient point terminées lorsqu'ils ont livré leurs premiers résultats à la publicité.

Ces deux expériences, parfaitement concordantes et parfaitement en harmonie avec la manière dont se comporte l'acide phlorétique en présence de la potasse en fusion, ne permettent plus de douter que cet acide ne contienne ses 3 atomes de carbone non phénique, réunis en *une seule chaîne* latérale — ce qui en fait un des six acides propylphéniques possibles — et que, relativement à la position de cette chaîne carbonée par rapport à l'oxydryle, il ne corresponde à l'acide anisique et n'appartienne, par conséquent, à la série *para*. Reste à savoir s'il renferme la chaîne $CH^2 - CH^2 - CO^2H$ (propionyle) ou la chaîne $CH \begin{cases} - CH^3 \\ - CO^2H \end{cases}$ (isopropionyle). Ceci ne peut point être déduit des expériences précédentes ; mais le point d'ébullition, situé relativement très-bas, de l'éther diméthylique, semble exclure la première de ces deux hypothèses et est pour le moins un puissant argument en faveur de la seconde. Il est donc infiniment probable que l'acide phlorétique n'est autre que l'acide phénol-isopropionique.

(*Gazetta chimica italiana*, anno V, 1875, p. 1.)

Recherches sur quelques dérivés du thymol naturel et du thymol synthétique.

Par M. Emmanuele Paternò.

Il y a quelques années, M. R. Pott et M. H. Mueller, en fondant avec de la potasse le cymensulfate de potassium, obtinrent un phénol de même composition que celui que renferme l'essence de thym. On considéra ce phénol comme un isomère du thymol parce qu'on ne réussit pas à l'avoir cristallisé. Une étude ultérieure confirma cette opinion. On put préparer de fait, au moyen des deux phénols, deux thiodérivés isomères, puis deux oxacydes différents par le procédé de M. Kolbe, puis enfin deux crésols parfaitement distincts par l'action de l'anhydride phosphorique, suivant la méthode de MM. Engehlard et Latschinow. En même temps, d'autres expériences ont démontré l'identité du thymol synthétique avec le produit obtenu par Claus par l'action de l'iode sur le camphre et avec le carvacrol de Schweizer.

M. Paternò, possédant une grande quantité de cymène du camphre qu'il avait préparé lors de ses dernières recherches sur cet hydrocarbure, a jugé utile de convertir ce corps en thymol synthétique afin d'étudier un certain nombre des dérivés de ce phénol comparativement avec ceux du thymol de l'essence de thym. Ce sont les premiers résultats de ce travail qui font l'objet de la présente note. M. Paternò, pour abréger, y donne simplement le nom de *thymol* au produit naturel, et désigne sous le nom de *cymenthymol* le produit synthétique.

I. — DÉRIVÉS DU THYMOL.

Le thymol dont M. Paternò a fait usage, acheté à Erfurth, dans la fabrique de M. Trommsdorff, se présentait en masse cristalline tout à fait incolore.

1. — Dérivé acétylique $C^{10}H^{13}.OC^2H^3O$.

Pour préparer ce corps, on chauffe le thymol pendant une demi-heure dans un appareil à reflux avec du chlorure d'acétyle. C'est un liquide d'une transparence parfaite, qui rappelle à la fois, par son odeur, le phénol et l'acide acétique. Sous la pression de 757^{mm}.4, il bout à 244°.7 (corrigé). Son poids spécifique a été trouvé à :

0 degré..........	=	1.009
100 degrés.......	=	0.924

La lessive de potasse bouillante le décompose rapidement.

A l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

0^{gr}.311 de substance ont donné :
0^{gr}.853 d'anhydride carbonique et
0^{gr}.240 d'eau.

Ces nombres, traduits en centièmes, conduisent à la composition centésimale ci-dessous :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.............	74.8	75.0
Hydrogène...........	8.5	8.3

2. — Dérivé méthylique $C^{10}H^{13}.OCH^3$.

Pour préparer ce composé, on dissout une quantité pesée de thymol dans l'alcool méthylique et l'on y ajoute une quantité équivalente d'iodure de méthyle. La réaction commence à froid ; il faut cependant chauffer le mélange pendant deux ou trois heures au bain-marie pour être certain qu'elle soit terminée. On ajoute alors de l'eau à la solution ; on sépare, au moyen d'un entonnoir à robinet, l'huile qui vient surnager ; on la lave avec une lessive de potasse étendue d'abord, avec de l'eau pure ensuite ; on la dessèche sur du chlorure de calcium fondu et on la rectifie.

C'est un liquide parfaitement incolore, très-réfringent, d'une odeur caractéristique assez agréable, bouillant à 216°.7 (corrigé) sous la pression de 761^{mm}.3. Sa densité a été trouvée à :

0 degré..........	=	0.954
100 degrés.......	=	0.869

Cet éther, antérieurement préparé par Engelhardt et Latschinow, avait été décrit comme un liquide bouillant à 205 degrés et d'une densité de 0°.941 à 18 degrés.

M. Paternò a essayé d'oxyder cette substance dans l'espoir d'obtenir un acide :

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{l}OCH^3\\CO.OH\\CO.OH\end{array}\right.$$

en ayant recours à la réaction mise en œuvre par M. Kœrner pour la transformation du crésolate de méthyle en acide anisique. Mais il a trouvé que le thymate de méthyle présente une grande résistance à l'oxydation, à ce point qu'on peut le faire bouillir, même pendant longtemps, avec un mélange concentré de dichlorate de potassium et d'acide sulfurique sans qu'il s'altère le moins du monde. Si cependant on le dissout dans l'acide acétique cristallisable et qu'on ajoute ensuite de l'acide chromique à la liqueur, l'oxydation se fait. Seulement, au lieu de l'acide espéré, il se forme alors de la thymoquinone facile à reconnaître à son point de fusion et à la facilité avec laquelle elle se convertit en thymoquinhydrone et hydrothymoquinone. Il résulte de là que les chaînes latérales *propyle* et *méthyle* contenues dans le thymol résistent énergiquement à l'oxydation, contrairement à ce qui se passe d'ordinaire avec les corps de la série aromatique.

3. — Dérivé éthylénique $\left\{ \begin{matrix} C^{10}H^{13}O \\ C^{10}H^{13}O \end{matrix} \right. > C^2H^4$.

Pour préparer ce corps, on dissout dans l'alcool du thymol et de la potasse, on ajoute un excès de bromure d'éthylène à la liqueur et l'on fait bouillir le mélange pendant quelques heures dans un appareil à reflux. En ajoutant de l'eau, on dissout le bromure potassique formé dans la réaction et il se dépose une substance solide, blanche, qui, recueillie sur un filtre, lavée, exprimée entre plusieurs doubles de papier buvard, recristallisée enfin dans l'éther, constitue le dérivé éthylénique pur du thymol. Cette substance se présente en belles lames fusibles à 99 degrés.

4. — Sulfacide de l'éther méthylique.

Engelhardt et Latschinow, qui ont étudié l'action de l'acide sulfurique sur l'éther méthylique du thymol, ont démontré qu'il se forme probablement, dans cette action, deux sulfacides isomères, dont l'un fournit un sel barytique cristallisé avec 3 molécules d'eau de cristallisation et l'autre un sel barytique amorphe qui n'avait pas été examiné. Les expériences de M. Paternò confirment absolument ces premiers résultats.

Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs heures le thymate de méthyle avec environ une fois et demie son poids d'acide sulfurique à 63° Baumé et qu'on ajoute ensuite de l'eau au produit, il se sépare une substance huileuse, qui cristallise par le refroidissement, tandis que la solution chaude, neutralisée par le carbonate barytique et filtrée, laisse déposer, en se refroidissant, de beaux cristaux de méthylthymylsulfate de baryum. On peut obtenir de nouveaux cristaux de ce sel en évaporant modérément les eaux-mères. Enfin, les dernières eaux-mères, d'où cette seconde quantité de cristaux s'est séparée, renferme en dissolution le second sel amorphe signalé par MM. Engelhardt et Latschinow.

Ce dernier sel n'a pas plus été examiné par M. Paternò qu'il ne l'avait été antérieurement par ces deux chimistes. Quant au premier, il a été soumis à la cristallisation fractionnée, et c'est seulement après s'être ainsi assuré de son caractère d'espèce chimique définie, que M. Paternò en a transformé une partie en sel potassique et une autre partie en sel plombique.

On obtient des résultats tout à fait semblables aux précédents, lorsque, au lieu d'opérer sur le thymate de méthyle à chaud, on opère sur le même éther à la température ordinaire. L'éther et l'acide sulfurique, mélangés et abandonnés à eux-mêmes pendant quelques heures, se prennent en une masse cristalline qui, séparée de l'excès d'acide par décantation et dissoute dans l'eau, fournit, lorsqu'on la neutralise par du carbonate barytique, les deux sels isomères dont nous venons de parler.

Sel barytique $(C^{10}H^{12}OCH^3SO^3)^2\overset{\prime\prime}{Ba} + 3H^2O$. — Ce sel cristallise en larges tables hexagonales douées de l'éclat vitreux, qui deviennent opaques au bout d'un certain temps. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau chaude, et il perd complétement son eau de cristallisation à 110 degrés; à une température plus élevée, il se décompose.

Les produits de trois cristallisations successives ont donné les quantités d'eau suivantes :

I. 1gr.181 de substance ont perdu, par la dessication à 105 degrés, dans un courant d'air sec, 0gr.0945 d'eau.

II. 1gr.6005 de substance ont perdu, par la dessiccation, entre 105 et 110 degrés, 0gr.129 d'eau.

III. 1gr.054 de substance ont perdu, par la dessiccation, entre 105 et 110 degrés, 0gr.129 d'eau.

Ces nombres, traduits en centièmes, conduisent aux résultats centésimaux suivants :

	I	II	III
Eau perdue par 100 parties de sel..........	8.69	8.69	8.72

La théorie, pour 3 molécules d'eau, exigerait :

8.67 pour 100.

Les mêmes portions ont donné, au dosage du baryum, les résultats suivants:

I.	$0^{gr}.427$	de sel desséché	ont donné	$0^{gr}.161$	de sulfate	barytique.
II.	$0^{gr}.325$	—	—	$0^{gr}.1215$	—	—
III.	$0^{gr}.379$	—	—	$0^{gr}.142$	—	—

Traduits en centièmes, ces nombres conduisent aux résultats centésimaux suivants :

	I	II	III
Baryum trouvé..........	22.18	21.96	22.00

La théorie exigerait pour le sel parfaitement sec :

21.98 pour 100.

M. Paternò a aussi déterminé la solubilité dans l'eau de la première et de la dernière portion, et il a obtenu les résultats suivants :

I. $12^{gr}.2912$ d'une solution saturée à 26 degrés ont laissé un résidu qui, desséché à 100 degrés, pesait $0^{gr}.466$.

II. $17^{gr}.5157$ d'une solution saturée à 26 degrés ont laissé un résidu qui, desséché à 100 degrés, pesait $0^{gr}.666$.

On déduit de là, pour la solubilité du sel dans 100 parties d'eau à 26 degrés :

	I	III
Sel dissous dans 100 parties d'eau à 26 degrés........	3.94	3.94

Tous ces résultats sont de nature à fournir la certitude absolue que le sel examiné est bien un composé unique et non un mélange de plusieurs sels.

Sel plombique $(C^{10}H^{12}OCH^3SO^3)^2\overset{''}{Pb} + xH^2O$. — On a préparé ce sel en décomposant le sel barytique par l'acide sulfurique, filtrant et neutralisant par le carbonate de plomb.

Il cristallise en aiguilles petites et d'un grand éclat, qui sont très-légères. Il a été impossible à M. Paternò de doser l'eau de cristallisation que renferment ces cristaux, parce qu'ils ne la perdent pas complétement à 100 degrés et parce que, à une température plus élevée, ils se décomposent.

Sel potassique $C^{10}H^{12}OCH^3.SO^3K$. — On l'a préparé en décomposant le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, filtrant, chassant par l'ébullition l'excès d'acide sulfhydrique et neutralisant exactement le produit acide par du carbonate de potassium. Par l'évaporation lente de sa solution aqueuse, il cristallise en grosses et magnifiques lames de plus de 1 centimètre de diamètre et de 2 à 3 millimètres d'épaisseur; il est complétement anhydre.

En décrivant la préparation de l'acide sulfoconjugué, dont nous venons de décrire les sels, M. Paternò a signalé la formation d'une substance huileuse qui se sépare lorsqu'on ajoute de l'eau au produit sulfurique et qui cristallise au bout d'un certain temps. Exprimée dans du papier Joseph, puis cristallisée dans l'éther ou dans la benzine, cette substance se présente en petites aiguilles fusibles à 150-151 degrés et constitue, suivant toutes les probabilités, un corps analogue à la sulfobenzide, et répondant, par conséquent, à la formule :

$$SO^2\left\{\begin{array}{l} C^6H^2\left\{\begin{array}{l}C^3H^7\\ CH^3\\ OCH^3\end{array}\right. \\ C^6H^2\left\{\begin{array}{l}OCH^3\\ CH^3\\ C^3H^7\end{array}\right.\end{array}\right.$$

De fait, une détermination de soufre a donné les résultats suivants :

$0^{gr}.3068$ de substance, oxydée par l'acide azotique fumant en tube clos, ont fourni $0^{gr}.1802$ de sulfate de baryte,

c'est-à-dire :

Soufre.......... 8.05 pour 100.

La formule donnée plus haut exigerait, pour la quantité théorique :

Soufre.......... 8.87 pour 100.

Cette substance est très-peu soluble dans l'éther, où elle cristallise en superbes aiguilles semblables à l'amiante. La benzine la dissout très-facilement et l'abandonne, par une évaporation lente, en petites aiguilles splendides. La quantité que M. Paternò en a eue à sa disposition ne lui a pas permis d'en faire une étude plus complète.

II. — DÉRIVÉS DU CYMENTHYMOL.

Le cymenthymol employé dans ces expériences a été obtenu par l'action de la potasse en fusion sur le cymensulfate potassique, préparé lui-même en dissolvant à chaud le cymène du camphre dans l'acide sulfurique. Si l'on veut obtenir un bon rendement, il ne faut pas opérer sur plus de 50 grammes de sel à la fois, et ne pas employer, pour ces 50 grammes de sel, plus de 100 grammes d'hydrate potassique, et il faut aussi éviter de chauffer trop rapidement. Le produit de la fusion, dissous dans l'eau, donne une liqueur qu'on précipite par un acide minéral, après l'avoir filtrée. Il se sépare une huile qu'on sépare au moyen d'un entonnoir à robinet, qu'on lave et qu'on soumet enfin à la distillation fractionnée, en recueillant ce qui passe entre 230 et 235 degrés.

1. — Dérivé acétylique $C^{10}H^{13}.OC^2H^3O$.

Le produit de l'action du chlorure d'acétyle sur le cymenthymol, soumis à la distillation, passe presque entièrement entre 240 et 245 degrés, et fournit facilement, par une seule rectification, le dérivé acétylique pur bouillant à une température constante. C'est un liquide transparent et incolore, d'une odeur à la fois aromatique et acétique, qui rappelle celle de son isomère. Il bout à la température de 245°.8 (corrigée) sous la pression barométrique, réduite à 0, de 758^{mm}.3. Son poids spécifique est de 1.010. Il présente donc, dans son point d'ébullition, et dans sa densité, une grande ressemblance avec son isomère.

A l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

0^{gr}.324 de substance ont donné :
0^{gr}.881 d'anhydride carbonique et
0^{gr}.246 d'eau.

Traduits en centièmes, ces résultats conduisent à la composition centésimale ci-dessous :

	Trouvé.	Calculé.
	—	—
Carbone.............	74.15	75.00
Hydrogène...........	8.43	8.33

Le cymenthymol, régénéré de son dérivé acétique pur au moyen de la potasse, bout entre 230 et 232 degrés. Refroidi dans un mélange de neige et de sel marin, il devient très-visqueux, mais ne cristallise pas.

2. — Ether méthylique $C^{10}H^{13}.OCH^3$.

On l'a préparé exactement de la même manière que son isomère, avec lequel il présente une coïncidence remarquable de point d'ébullition et de densité. En effet, sous la pression atmosphérique de 761^{mm}.3, il bout à la température corrigée de 216°.8, et il possède, à 0 et à 100 degrés respectivement, les poids spécifiques 0.954 et 0.870. Dans les mêmes conditions, nous avons vu que son isomère bout à 216°.7 et présente une densité de 0.954 et 0.869. Ce fait, comme l'étroite parenté, qui existe entre les deux dérivés acétiques, pourrait porter à mettre en doute l'isomérie signalée entre le thymol naturel et le thymol synthétique, et faire croire à l'identité de ces corps. Toutefois, l'examen des sulfacides préparés au moyen de cet éther tranche, comme nous allons le voir plus bas, la question en faveur de l'isomérie.

3. — Éther éthylénique.

M. Paternò n'a point réussi à obtenir pur le dérivé éthylénique du cymenthymol, malgré

toutes les précautions qu'il a prises pour se placer dans les mêmes conditions où il s'était mis pour préparer son isomère.

Peut être les difficultés qu'il a rencontrées dépendent-elles de ce que le nouvel éther n'est pas cristallisable et ne peut pas davantage être distillé.

SULFACIDE DE L'ÉTHER MÉTHYLIQUE.

Lorsqu'on abandonne pendant plusieurs heures à lui-même un mélange de cymenthymol avec deux fois son poids environ d'acide sulfurique ordinaire, ce mélange se prend en une masse cristalline qui se sépare de l'excès d'acide sulfurique. Traitée par l'eau, cette masse se dissout en grande partie en laissant seulement, à l'état huileux, une petite quantité d'éther méthylique inaltéré. La solution aqueuse, neutralisée par le carbonate barytique, donne un sel très soluble qui cristallise seulement quand la solution est très-concentrée Il se prend alors en une masse cristalline blanche qu'il a été impossible de fractionner par cristallisation à cause de sa trop grande solubilité. On peut, cependant, facilement séparer de ce produit deux sels bien distincts. Il suffit, pour cela, de le laver sur un filtre avec de l'eau froide. Dans ces conditions, l'un des deux sels que M. Paternò nomme α reste sur le filtre et peut facilement être obtenu pur par une cristallisation dans l'eau chaude, tandis que l'autre, qui a reçu la désignation β, se dissout et reste comme résidu lorsqu'on évapore les eaux de lavage.

Sel barytique α $(C^{10}H^{12}OCH^3SO^3)^2\overset{''}{Ba} + 3\,{}^1/_2\,H^2O$. — Ce sel est relativement peu soluble dans l'eau et cristallise en petits prismes durs et pesants, par le refroidissement de sa solution faite à chaud. Ces prismes sont bien définis et possèdent l'éclat vitreux.

A l'analyse, ils ont donné les nombres suivants :

I. 1gr.1925 de sel cristallisé ont perdu, à 100 degrés, dans un courant d'air sec : 0gr.1045 d'eau.

II. 0gr.511 de sel desséché ont fourni : 0gr.206 de sulfate de baryum.

Ces chiffres, traduits en centièmes, donnent :

Baryum	22.03	pour 100.
Eau	9.60	—

La théorie exigerait :

Baryum	21.98
Eau	10.10

Sel barytique β $(C^{10}H^{12}OCH^3 . SO^3)^2\overset{''}{Ba} + 5\,H^2O$. — Ce sel est très-soluble dans l'eau et cristallise en petites aiguilles très-blanches et très-légères.

A l'analyse, il a donné les résultats suivants :

I. 1gr.0025 de sel ont perdu, par la dessiccation à 100 degrés, dans un courant d'air : 0gr.1255 d'eau.

II. 0gr.789 de sel ont perdu, dans les mêmes conditions : 0gr.099 d'eau.

III. 0gr.372 de sel sec ont fourni : 0gr.1385 de sulfate de baryum.

Traduits en centièmes, ces chiffres donnent :

	I	II	III
Eau	14.31	14.34	.....
Baryum	.....	.....	21.83

La théorie exigerait :

Baryum	21.98
Eau	14.44

SULFACIDE DU CYMENTHYMOL.

MM. Engelhardt et Latschinow ont examiné les sulfacides du thymol naturel et ont démontré que, dans les conditions ordinaires, il se forme surtout de l'acide thymol-sulfurique. Ils ont désigné cet acide par la lettre grecque α, et ils ont décrit ses sels de baryum et de plomb qui cristallisent avec 2 molécules d'eau, et son sel de potassium qui cristallise avec 1 molécule $^1/_2$ d'eau seulement.

Dans le but de confirmer plus complétement encore l'isomérie du thymol naturel et du thymol synthétique, M. Paternò a voulu examiner également le sulfacide de ce dernier.

Lorsqu'on chauffe, pendant plusieurs heures au bain-marie, le cymenthymol avec un peu plus de son poids d'acide sulfurique ordinaire, il se dissout presque entièrement. L'eau ajoutée au produit en sépare un peu de cymenthymol inaltéré et la liqueur aqueuse, neutralisée à chaud par le carbonate de baryum, laisse déposer, en se refroidissant, une petite quantité d'un sel peu soluble cristallisé en lamelles non définies. Les eaux-mères, séparées de ce sel et évaporées, fournissent un second sel cristallisé en aiguilles plates, qui se réunissent pour former des groupes semblables à des éventails.

Dans le but d'établir la nature des sels formés, et après avoir séparé les premières portions, évidemment différentes des autres, M. Paternò a divisé tout le reste en quatre portions successives par la cristallisation fractionnée et il a analysé séparément chacune d'elles.

Les résultats de ces analyses ont été les suivants :

Première portion.

$2^{gr}.8885$ de sel, chauffés à 110 degrés dans un courant d'air sec, ont perdu :
$0^{gr}.242$ d'eau.
$0^{gr}.347$ de sel desséché ont fourni :
$0^{gr}.1345$ de sulfate barytique;

soit, pour la composition centésimale :

Eau	14.65
Baryum	22.79

Deuxième portion.

Cette deuxième portion avait exactement la même apparence que la première.

$2^{gr}.030$ de sel, chauffés à 110 degrés dans un courant d'air sec, ont perdu :
$0^{gr}.259$ d'eau;

soit, comme proportion centésimale :

Eau	14.62

Troisième portion.

Cette portion, redissoute dans l'eau, a été divisée en deux : une, plus petite et moins soluble, qui paraissait identique au sel cristallisé en lamelles, dont nous avons parlé plus haut, et l'autre semblable par son aspect aux portions précédentes, avec lesquelles elle s'identifie par la quantité d'eau de cristallisation qu'elle renferme. En effet :

$1^{gr}.515$ de sel, desséchés à 110 degrés dans un courant d'air sec, ont perdu :
$0^{gr}.195$ d'eau;

c'est-à-dire en proportion centésimale :

Eau	14.76

Quatrième portion.

Elle renfermait un peu plus de 4 pour 100 d'eau et, ainsi que nous le verrons plus loin, elle doit être considérée comme un mélange.

La partie la moins soluble, déposée pendant la nouvelle cristallisation à laquelle a été soumise la troisième portion, était cristallisée, avons-nous dit, en lamelles peu solubles et res-

semblait aux cristaux obtenus, dès le début, dans la cristallisation de l'ensemble. L'analyse confirme les conclusions tirées de cette ressemblance et démontre l'identité de ces deux substances. De fait :

0gr.862 du sel peu soluble séparé de la troisième portion, chauffés à 100 degrés, ont perdu à peine :
0gr.006 d'eau ;

ce qui conduit à considérer ce sel comme anhydre.

0gr.2915 du sel desséché ont fourni :
0gr.141 de sulfate barytique,

ce qui donne, en proportion centésimale :

Baryum............ 28.44

D'autre part, l'analyse de deux cristallisations du sel primitif ont donné :

I. 0gr.3365 de sel desséché à 100 degrés ont perdu seulement :
0gr.007 d'eau.
0gr.2915 du même sel dssséché ont fourni :
0gr.137 de sulfate de baryte.

II. 0gr.379 du sel desséché ont fourni :
0gr.181 de sulfate barytique.

Traduits en centièmes, ces nombres conduisent aux chiffres centésimaux suivants :

	I	II
Eau.............	2.12	.....
Baryum..........	27.46	28.05

On peut conclure, de ces analyses, que le sel barytique provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le cymenthymol renferme deux substances différentes : une anhydre et renfermant plus de 28 pour 100 de baryum, l'autre cristallisée avec 5 molécules d'eau. Si dans l'analyse I, en effet, on a trouvé un peu d'eau et moins de baryum que la théorie ne semble l'indiquer, c'est uniquement parce que le produit analysé renfermait un peu de l'autre sel.

Toutes les parties de cymenthymolsulfate étant ensuite réunies, on les a converties en sel de plomb. Toutefois, pour être plus sûr d'opérer avec un produit unique, on a lavé d'abord le sel barytique à l'eau froide et l'on a transformé séparément en sel de plomb la partie dissoute et la partie insoluble. Le sel de plomb obtenu avec l'une comme avec l'autre portion avait les mêmes caractères et constituait un seul et même produit.

Le cymenthymolsulfate de plomb cristallise en petites aiguilles très-brillantes, très-solubles dans l'eau, même à froid. Chauffé, même en ne dépassant pas 100 degrés, il se décompose, ce qui rend impossible la détermination de la quantité d'eau qu'il renferme ; comme, d'autre part, abandonné pendant vingt-quatre heures dans le vide sur l'acide sulfurique, il ne perd rien de son poids, M. Paternò a cherché à déterminer l'eau d'une manière indirecte, en dosant le plomb dans le sel cristallisé.

0gr.557 de sel ont fourni :
0gr.238 de sulfate de plomb,

soit, en proportion centésimale :

Plomb. 29.19

Résultat qui rend très-probable, pour le sel de plomb, la formule :

$$(C^{10}H^{12}OHSO^3)^2\overset{''}{Pb} + 5H^2O$$

qui exige :

Plomb..... ...... 28.62

tandis que la formule :

$$(C^{10}H^{12}OHSO^3)^2\overset{''}{Pb} + 4H^2O$$

exigerait :

Plomb....... .... 29.36

En décomposant le cymenthymolsulfate de plomb par l'acide sulfhydrique et en neutra-

lisant l'acide libre par le carbonate de potassium, M. Paternò a pu obtenir du cymenthymolsulfate potassique. Ce dernier cristallise en belles aiguilles d'un grand éclat renfermant une quantité considérable d'eau qui n'a pas été déterminée.

Chauffé avec de l'acide azotique étendu, ce sel donne une huile lourde qui se prend, par le refroidissement, en cristaux orangés solubles dans l'éther, dans la benzine et même un peu dans l'eau chaude. Il est probable que cette substance est un dérivé nitré du cymenthymol. Elle fond à 119 degrés.

Ce travail de M. Paternò complète, relativement aux deux thymols isomères, ce que l'on savait déjà par les expériences de MM. Engelhardt et Latschinow. Il est fait avec une excellente méthode et une grande précision.

(*Gazetta chimica italiana*, anno V, 1875, p. 13.)

Sur le nitrile paratoluique et quelques-uns de ses dérivés.

Par MM. E. Paternò et P. Spica.

Le nitrile de l'acide paratoluique a été obtenu par plusieurs chimistes; mais comme presque tous ceux qui l'ont préparé ne se sont proposé que d'en obtenir l'acide paratoluique lui-même et ne l'ont envisagé que comme un produit intermédiaire, personne jusqu'à ce jour ne l'avait eu à l'état de pureté. Ainsi M. Hofmann, dans ses recherches sur la transformation des amines aromatiques en acides plus riches en carbone, avait obtenu, en distillant la toluidine avec l'acide oxalique, un produit qui contenait du nitrile paratoluique; mais il l'avait saponifié pour avoir l'acide toluique de Noad et ne s'était point occupé de le purifier.

Plus tard, M. V. Merz découvrit que les sulfacides des hydrocarbures aromatiques fournissent des cyanures correspondants lorsqu'on les distille avec du cyanure de potassium, et il obtint certainement le nitrile toluique en opérant sur l'acide sulfotoluénique; mais, comme M. Hofmann, il ne purifia pas son produit et il le saponifia tel quel, se bornant à purifier l'acide toluique résultant de cette saponification, ce qui paraissait plus facile. MM. Engelhardt et Latschinow ont, à leur tour, répété l'expérience de M. Merz; mais, pas plus que ce dernier, ils n'ont essayé d'isoler le nitrile à l'état de pureté.

Plus récemment, M. Weith a découvert que, sous l'influence du cuivre, les sulfocyanates aromatiques perdent leur soufre et se convertissent en cyanures. Il a préparé ainsi le benzonitrile, ainsi que le métatoluonitrile; mais il n'est point parvenu à isoler le nitrile paratoluique dont il a seulement constaté la formation, en transformant le produit impur en acide paratoluique.

MM. Paternò et Spica ont réussi à obtenir le paratoluonitrile à l'état de pureté en employant la méthode de M. E.-A. Letts, c'est-à-dire en faisant agir le sulfocyanate potassique sur l'acide libre.

Ces chimistes ont fait un mélange d'acide paratoluique pur, obtenu par l'oxydation du cymène du camphre, et de sulfocyanate de potassium, dans la proportion de 2 molécules du premier de ces corps pour 1 du second; ils l'ont bien desséché, et ils l'ont chauffé pendant plusieurs heures dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Le produit de la réaction fournit, lorsqu'on le distille, une huile mélangée d'une substance solide — en grande partie de l'acide toluique. — On a redistillé ce produit dans un courant de vapeur d'eau qui n'entraîne que très-peu l'acide toluique, et l'on a obtenu ainsi un liquide qui a été lavé avec de la potasse étendue, puis desséché au moyen du chlorure de calcium fondu et soumis enfin à la distillation. Ce liquide a passé alors 210 et 216 degrés. Après une seconde rectification, il constituait le nitrile de l'acide paratoluique tout à fait pur. On peut probablement représenter la réaction qui lui donne naissance par l'équation :

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO.OH\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide toluique.}} + \underbrace{CS=Az-K}_{\text{Sulfocyanate potassique.}} = \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CAz\end{matrix}\right\}}_{\text{Toluonitrile.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Anhydride carbonique.}} + \underbrace{KHS}_{\text{Sulfhydrate de potassium.}}$$

Le paratoluonitrile est un liquide très-réfringent, parfaitement transparent et incolore

lorsqu'il vient d'être distillé ; il a une odeur prononcée d'essence d'amandes amères et une saveur douceâtre ; sous la pression réduite à 0 degré de 761mm.8, il bout à la température corrigée de 217°.8 ; refroidi au moyen de la glace, il se prend en une masse cristalline formée de grosses lames qui fondent à la température de 28°.5.

Par l'action de la potasse, il dégage de l'ammoniaque et régénère l'acide paratoluique, conformément à l'équation :

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CAz\end{matrix}\right\}}_{\text{Paratoluonitrile.}} + \underbrace{KHO}_{\text{Potasse.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\COOK\end{matrix}\right\}}_{\text{Paratoluate potassique.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}}$$

A l'analyse, il a donné les résultats suivants :

I. 0gr.291 de substance ont donné :
0gr.1575 d'eau et
0gr.8745 d'anhydride carbonique.

II. 0gr.308 de substance ont donné :
0gr.1718 d'eau et
0gr.9278 d'anhydride carbonique.

Traduits en centièmes, ces nombres conduisent à la composition centésimale ci-dessous :

	Trouvé.		Théorie pour la formule $C^6H^4CH^3CAz$.
	I	II	
Carbone...........	81.96	82.16	82.05
Hydrogène.........	6.01	6.17	6.17

MM. Paternò et Spica ont également préparé le paratoluonitrile par la méthode de M. Merz, en distillant le paratoluylsulfate de potassium pur avec du cyanure potassique ; mais ils n'ont pas pu isoler le nitrile à l'état cristallisable et pur du produit de la distillation, bien que, par la distillation fractionnée, ils eussent recueilli un liquide bouillant très-près du point d'ébullition indiqué plus haut. Le produit est donc mélangé avec des impuretés que la distillation n'enlève pas et qui l'empêchent de cristalliser.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une solution alcoolique de nitrile paratoluique, il se dépose, au bout d'un certain temps, une substance cristallisée dont une bonne partie reste dissoute dans l'acool d'où elle se sépare par une addition d'eau. Cette substance, purifiée par une cristallisation dans l'alcool bouillant, se présente en beaux cristaux faiblement colorés en jaune, fusibles à 168 degrés, qui constituent la *sulfamide paratoluique* :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CS.AzH^2\end{matrix}\right.$$

De fait :

I. 0gr.312 de substance oxydée en tube clos par l'acide azotique, suivant le procédé de Carius, ont donné :
0gr.475 de sulfate de baryum.

II. 0gr.338 de substance provenant d'une autre préparation et oxydée de même ont donné :
0gr.528 de sulfate barytique.

Nombres qui, traduits en centièmes, conduisent aux résultats centésimaux suivants :

	Trouvé.		Théorie.
	I	II	
Soufre.............	20.90	21.34	21.19

La sulfamide paratoluique dissoute dans l'alcool et traitée par l'hydrogène naissant, dégagé par l'action du zinc sur l'acide chlorhydrique, suivant la méthode employée par M. Hofmann pour préparer la ménaphthylamine, abandonne de l'hydrogène sulfuré et fixe de l'hydrogène en donnant de la paratolylamine :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^2.AzH^2\end{matrix}\right.$$

Ce dernier corps se sépare lorsqu'on agite le produit avec de l'éther, après l'avoir traité par un excès de potasse. La petite quantité de tolylamine qu'ils ont eue à leur disposition n'a pas permis à MM. Paternò et Spica d'en étudier les caractères; ils ont cependant, en la dissolvant dans l'acide chlorhydrique, donné naissance à un chlorhydrate soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui cristallise en magnifiques lamelles ou en aiguilles aplaties et qui fournit, avec le chlorure platinique, un sel double cristallisé en petits cubes de couleur orangée peu solubles dans un mélange d'alcool et d'éther, et correspondant à la formule :

$$\left[C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^2.AzH^2.HCl \end{array} \right. \right]^2, PtCl^4$$

du *chloroplatinate de paratolylamine.*

Les analyses de ce corps ont conduit aux résultats suivants :

I.	$0^{gr}.234$ de ce chloroplatinate ont laissé un résidu de	$0^{gr}.0702$ de platine;
II.	$0^{gr}.153$ — — — —	$0^{gr}.046$ —

soit, pour 100 parties de sel :

	Trouvé. I	Trouvé. II	Théorie.
Platine	30.00	30.06	30.12

MM. Paternò et Spica supposent, à juste titre, que l'alcaloïde qu'ils ont obtenu correspond à l'alcool toluique de M. Cannizaro.

Les réactions qui donnent naissance à la sulfamide paratoluique et à la paratolylamine peuvent être exprimées par les équations suivantes :

$$\underbrace{C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CAz \end{array} \right\}}_{\text{Cyanure paratoluique.}} + \underbrace{H^2S}_{\text{Hydrogène sulfuré.}} = \underbrace{C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CS.AzH^2 \end{array} \right.}_{\text{Sulfamide paratoluique.}}$$

$$\underbrace{C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CS.AzH^2 \end{array} \right\}}_{\text{Sulfamide paratoluique.}} + \underbrace{2H^2}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^2.AzH^2 \end{array} \right\}}_{\text{Paratolylamine.}} + \underbrace{H^2S}_{\text{Hydrogène sulfuré.}}$$

Le nom de sulfamide paratoluique donné au produit de l'action de l'hydrogène sulfuré sur le nitrile paratoluique nous paraît impropre. Ce corps représente en effet de l'amide paratoluique :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CO.AzH^2 \end{array} \right.$$

dont l'oxygène est remplacé par du soufre.

C'est donc l'amide d'un acide toluique, renfermant dans son radical 1 atome de soufre substitué à 1 atome d'oxygène, et, comme c'est le préfixe *thio* et non *sulfo* qui sert ordinairement à exprimer cette substitution, le vrai nom du corps préparé par MM. Paternò et Spica doit être *amide thiotoluique* ou *thiotoluamide.*

(*Gazetta chimica italiana*, anno V, p. 25, 1875.)

Expériences en vue d'obtenir un acide cymen-carbonique.

Par MM. E. Paternò et Fileti.

On sait que les expériences faites jusqu'à ce jour sur le thymol naturel et sur le thymol synthétique ont montré que ces deux phénols dérivent d'un seul et même cymène, celui qui donne à l'oxydation de l'acide paratoluique et qui renferme par conséquent les groupes propyle et méthyle dans les positions 1 et 4. La différence entre les deux phénols tient donc à la position de l'hydroxyle, lequel, ne pouvant occuper que deux positions différentes, ne fait prévoir aucun autre dérivé oxhydrylé de la propyl-méthylbenzine que les deux actuellement connus et dont les formules sont par conséquent :

$$\begin{array}{l} H - C - C - C^3H^7 \\ H - \overset{\|}{C} - \overset{\|}{C} - OH \\ H^3C - \overset{|}{C} = \overset{|}{C} - H \end{array} \qquad \begin{array}{l} H - C - C - C^3H^7 \\ H - \overset{\|}{C} - \overset{\|}{C} - H \\ H^3C - \overset{|}{C} = \overset{|}{C} - OH \end{array}$$

Il ne restait donc qu'un point à décider : quelle était celle de ces deux formules qui appartenait au thymol naturel et quelle était celle qui appartenait au thymol synthétique? La nature des crésols que Engelhardt et Latschinow, d'une part, et Kekulé, de l'autre, ont préparés par l'action de l'anhydride phosphorique sur les thymols isomères, a servi de point de départ à la solution de ce problème et a rendu très-probable que la première des deux formules ci-dessus appartienne au thymol naturel et l'autre au thymol synthétique.

Dans le but de comparer ces dérivés trisubstitués de la benzine avec les trois acides isomères *trimellique*, *trimésique* et *hémimellique*, MM. Paternò et Fileti ont essayé de transformer par le procédé de M. Merz l'acide cymen-sulfurique en acide cymen-carbonique :

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} C^3H^7 \\ CH^3 \\ COOH \end{array} \right.$$

et d'oxyder ensuite ce dernier pour déterminer à quelle série il appartiendrait. Leurs expériences n'ont pas donné jusqu'ici le résultat attendu ; mais elles ne laissent pas que d'être intéressantes.

Lorsqu'on distille du cymen-sulfate de soude sec avec son poids de cyanure potassique, on obtient une huile brune, plus légère que l'eau, qui, chauffée dans un appareil à reflux avec une solution alcoolique de potasse, se prend, après évaporation de l'alcool et addition d'eau, en une masse cristalline brune. Le liquide aqueux qui surnage les cristaux donne, par l'acide chlorhydrique, une petite quantité d'une huile qui n'a pas été assez abondante pour pouvoir être étudiée. De la partie solide, au contraire, MM. Paternò et Fileti ont extrait, par une série de traitements répétés à l'eau bouillante, un composé qui, par le refroidissement de sa solution aqueuse, se sépare en belles aiguilles blanches.

La substance ainsi obtenue a été amenée à un état de pureté complète par une seconde cristallisation dans l'eau bouillante. Elle se présente en belles aiguilles blanches, très-légères; elle est fort peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Elle fond à la température corrigée de 138-139 degrés. Elle renferme de l'azote, et, soumise à l'analyse, elle a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr}.2611$ de substance ont fourni $0^{gr}.2010$ d'eau et $0^{gr}.7135$ d'anhydride carbonique.
II. $0^{gr}.2050$ — — $0^{gr}.1602$ — $0^{gr}.5619$ — .

Ce qui fait en centièmes :

	I	II
Carbone	74.53	74.73
Hydrogène	8.54	8.67

Ces nombres s'accordent avec ceux qu'exige la formule :

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} C^3H^7 \\ CH^3 \\ CO.AzH^2 \end{array} \right.$$

de l'amide cymen-carbonique. La composition théorique de ce corps est en effet :

Carbone	74.57
Hydrogène	8.47

MM. Paternò et Fileti ne croient pas impossible que telle soit en effet la nature de la substance obtenue par eux, bien qu'ils trouvent un peu extraordinaire la résistance d'un amide à la potasse alcoolique. Nous leur rappellerons cependant qu'il n'y a rien là d'extraordinaire, puisqu'on voit des anhydrides eux-mêmes opposer à cette action une résistance égale. M. Paternò se rappellera sans doute que la *thymotide* ou anhydride thymotique, sur la nature duquel il n'y a aucun doute possible, résiste à l'action de la potasse alcoolique saturée et y résiste même à la température de 200 degrés.

C'est avec la potasse en fusion qu'il faut opérer dans des cas semblables et c'est ce qu'ont essayé de faire MM. Paternò et Fileti ; mais la quantité de matière qu'ils avaient à leur disposition était trop faible pour leur permettre d'obtenir aucun résultat net dans cette expérience.

Quant à nous, nous avons la conviction que, par l'action de la potasse fondue, ils réussiront à transformer le cymen-carbamide en acide cymen-carbonique.

Ces chimistes ont également tenté d'isoler le nitrile dont cette amide provient par hydratation. Ils ont soumis pour cela à la distillation fractionnée le liquide résultant de l'action du cyanure de potassium sur le cymen-sulfate potassique. La première portion passait vers 200 degrés et était constituée par du cymène pur; la seconde bouillait entre 200 et 250, la troisième de 250 à 300, et il restait un résidu assez abondant. Mais il a été impossible d'extraire soit de ces dernières portions, soit du résidu, un liquide ayant un point d'ébullition constant. Toutefois, en traitant par la potasse alcoolique le liquide distillé entre 200 et 250 degrés, on obtient l'amide précitée presque pure, tandis que la fraction volatile entre 250 et 300 degrés fournit le même corps mélangé d'une substance huileuse et que le résidu n'en fournit plus de trace. Le nitrile, qui se transforme en amide sous l'influence de la potasse alcoolique, est donc entièrement contenu dans les portions de liquide qui bouillent entre 200 et 280 degrés, et il est probable que, si on ne parvient pas à l'isoler avec un point d'ébullition constant, c'est, ou parce qu'il est mêlé avec d'autres corps dont le point d'ébullition est voisin du sien, ou parce qu'il se décompose en bouillant.

Nous ne saurions trop engager MM. Paternò et Fileti à préparer une plus grande quantité de leur amide, à la transformer en acide cymen-carbonique par l'action de la potasse fondue et à oxyder cet acide pour terminer leur travail en atteignant le but qu'ils s'étaient proposé en le commençant et qu'ils ne peuvent manquer d'atteindre.

(*Gazetta chimica italiana*, anno V, p. 30, 1875.)

NOTICE SUR L'ACTION ANTISEPTIQUE DE L'ACIDE SALICYLIQUE.

Par M. W. Knop.

Les recherches de Kolbe sur les propriétés antiseptiques de l'acide salicylique m'ont engagé à faire des expériences avec cet acide, au point de vue de son influence sur la vie et le développement des plantes. D'après les résultats obtenus, l'acide salicylique agirait énergiquement sur la cellule, à quelque ordre de végétaux qu'elle appartienne, tant qu'il se trouve à l'état libre dans le liquide; son action, au contraire, cesserait dès que la plus grande partie en est saturée par l'ammoniaque provenant de la décomposition des matières albuminoïdes qui intervient (1).

Dans une première série d'expériences, j'ai opéré sur deux vigoureux pieds de maïs, hauts de 4 à 5 décimètres, dont, en vue d'autres expériences, l'arrosage avait été fait, dès le germe, avec une solution saline à 1 pour 1,000, et qui avaient déjà des racines bien développées avant l'expérience avec l'acide salicylique. La solution saline était celle que, depuis plusieurs années, on emploie de préférence dans les recherches sur les végétaux; elle est formée en poids de :

Nitrate de chaux	4	parties.
Nitrate de potasse	1	—
Phosphate de potasse acide	1	—
Sulfate calcique	1	—

Les deux derniers sels sont anhydres et, par suite, sont considérés comme $MgSo^4$ et $KPhO^3$. A 500 centimètres cubes de cette solution, on ajoute encore de 1 à 2 centigrammes de phosphate d'oxyde de fer fraîchement précipité.

Les deux pieds de maïs furent plongés, avec leurs racines parfaitement saines, dans 500 cen-

---

(1) Ceci est d'accord avec ce fait constaté récemment, que le salicylate de soude ajouté à la bière ne l'empêche point de se couvrir de moisissures, tandis qu'elle en est complétement préservée par l'addition d'une quantité beaucoup plus faible d'acide salicylique *libre*.

timètres cubes de la solution saline ainsi composée, et à laquelle on avait ajouté 100 centimètres cubes d'une solution d'acide salicylique à 4 pour 1,000.

Un troisième pied de maïs fut traité par la même solution additionnée de 0^{cc}.05 d'acide tartrique; pour un quatrième, on ajouta 0^{cc}.05 d'acide citrique; pour un cinquième, 0^{cc}.5 d'un acide lactique de consistance sirupeuse.

Dans la solution avec l'acide salicylique, les racines meurent. Les racines nouvelles, qui poussent pendant la durée de l'expérience, aussitôt qu'elles descendent à environ 2 pouces au-dessous du niveau du liquide, prennent une couleur foncée et tombent. Sous le microscope on voit très-nettement que les cellules ovales de la coiffe et celles situées plus profondément dans le cône végétatif sont attaquées; le protoplasma est détaché de la paroi cellulaire et ratatiné.

Pendant la durée de l'expérience, les feuilles s'allongent comme dans les conditions normales, et avec chaque feuille nouvelle apparaît un nouveau cercle de cinq ou six racines. Cette seconde génération de racines éprouve le même sort que la première, une troisième cependant supporte généralement le mal; la plante vit alors encore pendant quelque temps dans la solution, mais son développement est considérablement entravé.

Dans les deux pieds de maïs placés dans cette solution concentrée d'acide salicylique, les racines principales et secondaires, développées avant l'expérience, entrèrent en putréfaction, et, à partir de ce moment, la solution acide ne pouvait plus empêcher la formation de moisissure qui, au bout de trois semaines, formait à la surface du liquide une couche mince, mais bien visible à l'œil nu.

D'autres acides organiques : l'acide lactique, l'acide citrique et l'acide tartrique ne sont guère plus efficaces; tandis qu'une solution additionnée d'une faible quantité d'un acide minéral est très bien supportée par la plante. Dans ces derniers acides organiques, tous les maïs meurent aussi dans l'espace de trois semaines; mais les solutions des matières nutritives étaient, dans ces cas, recouvertes d'une couche de mycéliums de champignons de l'épaisseur d'un dos de couteau, qu'on pouvait enlever du niveau du liquide sous forme d'une membrane. Avec l'acide salicylique, la formation de champignons n'est jamais aussi considérable.

Lorsqu'on fait bouillir des graines de maïs ou de sarrasin dans de l'eau mélangée de son volume d'une solution saturée d'acide salicylique, il n'en germe pas une seule dans de l'eau pure, même lorsqu'on les place dans du terreau de jardin.

De 15 graines de maïs, qui avaient été bouillies dans une solution salicylique extrêmement étendue (1 partie d'acide pour 10,000 parties d'eau), 14 ont germé dans une liqueur formée de 50 centimetres cubes de solution de gypse et de 50 centimètres cubes de solution salycylique à 1 pour 1,000, mélangés dans un litre d'eau. Le sarrasin, le blé, le seigle et l'avoine ayant été traités de la même maniere, beaucoup de graines percèrent également; par contre, 50 pois, ayant été semés dans de l'eau qui ne contenait par litre que 50 centimètres cubes de la solution salicylique à 1 pour 1,000, aucun ne put développer suffisamment l'embryon pour briser l'enveloppe de la graine. L'acide salicylique si étendu agit encore d'une manière destructive sur la force germinative de la plante.

Cette dépression de vitalité, l'acide salicylique étendu au dix-millième l'exerce aussi sur les spores des champignons. Dans l'été, lorsqu'on fait des expériences sur les plantes, on a constamment à lutter contre la difficulté de conserver, en provision, des graines germées.

En février, mars et avril, toutes les graines germent facilement entre 15 et 20 degrés si on les place sur des verres contenant de l'eau pure, et sur lesquels est tendue de la gaze ou un réseau; en juin et juillet, la proportion des graines qu'on peut faire germer est très-faible. C'est qu'a cette époque de l'année, les graines en germination sont attaquées par les champignons avec une énergie extrême qui les fait rapidement tomber en putréfaction, les réseaux, pénétrés de mycéliums, se relâchent, et souvent la moisissure couvre le réseau tout entier avec les graines.

Lorsqu'au contraire j'avais trempé préalablement la gaze ou le réseau dans une solution saturée d'acide salicylique et fait sécher une seule fois, lorsque, de plus, j'avais rempli les verres, non avec de l'eau pure, mais avec une solution très-étendue d'acide salicylique, je pouvais, le plus souvent, préserver complètement les graines de l'envahissement des cham-

pignons, en renouvelant le liquide tous les trois jours. Même, lorsque le liquide n'est pas renouvelé, le développement des champignons est rendu beaucoup plus difficile en employant l'acide salicylique au lieu d'eau pure. A la longue, cependant, il se forme tant d'ammoniaque, par suite de la destruction des matières albuminoïdes qui entrent en putréfaction, que l'acide salicylique, en très-faible quantité, en est saturé, et à partir de ce moment son action antiseptique cesse.

J'ajouterai, en terminant, que l'époque de l'année dans laquelle ces expériences ont été faites, n'est pas favorable à des expériences de germination, et qu'en conséquence j'en exécuterai de nouvelles au printemps prochain. (*Journal de H. Kolbe.*)

VARIÉTÉS.

Avis aux fabricants de couleurs dérivées de la houille.

OUKASÉ (ordonnances gouvernementales concernant le ministère des finances).

Circulaire au département des perceptions, de la direction des douanes, en date du 24 mars 1875. — N° 4996. — Sur la défense de l'importation de l'étranger et de la vente en Russie des *couleurs d'aniline non cristallisées.*

D'après la décision du Conseil de l'empire du 25 février dernier, sanctionnée par S. M. l'Empereur, concernant la défense d'importer et de vendre les couleurs d'aniline non cristallisées, il a été arrêté ce qui suit :

« 1° Il est défendu d'importer de l'étranger des *couleurs d'aniline*, fuchsine ou portant toute « autre dénomination non cristallisées, c'est à-dire en pâte, en morceaux ou en poudre, ainsi « que de vendre les produits similaires de fabrication indigène;

« 2° Les règlements énoncés dans les §§ 1, 3, de l'annexe du § 843 du RÈGLEMENT MÉDICAL « (*Recueil des ordonnances*, t. XIII, 1869), ne sont pas applicables aux papiers peints et aux « tissus teints avec les couleurs d'aniline. »

Le département des perceptions fera savoir cette suprême décision aux dépendances de la direction des douanes comme règle de conduite pour l'avenir.

Signé : *Le Directeur* : KATCHALOFF. Signé : *Le Secrétaire* : POPOFF.

N. B. — La douane russe a assimilé les alizarines artificielles aux couleurs d'aniline (fuchsines et autres) non cristallisées.

Production des couleurs d'aniline sans l'emploi de l'acide arsénique.

On sait que Coupier, de Paris, parvint le premier à obtenir la fuchsine en faisant réagir à une température convenable de petites quantités d'acide chlorhydrique et de fer sur l'aniline pure et le nitrotoluol. Bien que les résultats des expériences de Coupier aient été confirmés par Schützenberger, qui a fait voir que le rouge d'aniline obtenu dans le procédé Coupier était identique à celui fabriqué par le procédé ordinaire et que le rendement était plus grand qu'en employant l'acide arsénique, ce procédé n'était pas appliqué industriellement avant 1872; à cette époque, Meister Lucius et Brüning, de Hœchst (Allemagne), parvinrent à l'installer avec succès sur une grande échelle. Cependant, il paraît que cette fabrique n'emploie pas exclusivement le procédé Coupier, car elle fournit encore des couleurs contenant de l'arsenic.

Plus récemment, la Société pour la fabrication de l'aniline, à Berlin, a installé de nouvelles

usines, dans lesquelles on ne fait pas usage d'acide arsénique pour la préparation des couleurs; cette compagnie garantit qu'elle obtient la fuchsine et toutes les couleurs qui en dérivent sans employer d'arsenic et les fournit complétement exemptes de ce corps dangereux. Le procédé employé est celui de Coupier, auquel on a fait subir plusieurs modifications importantes : la production s'élève à 200 ou 300 kilogrammes de fuchsine par jour. Les échantillons sont de toute beauté, très-purs et très-solides. Il paraît que la fuchsine est plus solide que celle obtenue par l'acide arsénique : c'est du chlorhydrate de rosaniline pur. La rosaniline, à cause de sa grande pureté, convient admirablement pour la préparation du bleu d'aniline et elle est très-employée par d'autres fabricants de couleurs d'aniline. Par suite de l'absence de l'arsenic, ces couleurs conviennent très-bien pour colorer les articles de confiserie, les liqueurs, les sirops, les préparations pharmaceutiques, les papiers peints, etc.

(Extrait du *Chemical news*, article traduit par le *Bulletin du musée de l'industrie*, de Belgique.)

PRIX et MÉDAILLES

DÉCERNÉS PAR LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT DANS LA SÉANCE DU 25 JUIN 1875.

GRANDE MÉDAILLE CHAPTAL décernée à M. JACQUES SIEGFRIED, pour les encouragements qu'il a donnés et les efforts qu'il a faits dans le but de développer, en France, le commerce avec l'Inde et l'Orient.

Prix de 1,000 francs, pour l'utilisation des résidus de fabrique, décerné à M. CAP, pour ses travaux sur la glycérine.

Encouragement de 500 francs à M. TELLIER, ingénieur civil, pour ses études sur l'action du froid artificiel pour la conservation des matières animales. Le prix était de 1,000 francs.

Prix de 500 francs décerné à M. ROUFFIA, sériciculteur, à Perpignan, pour la production de graine saine de vers à soie.

La Société a ensuite décerné six médailles d'or. Nous citerons, parmi les lauréats, M. CLAMOND, pour sa pile thermo-électrique ; M. DE LA BASTIE, pour son invention du verre trempé ; M. MAXIME MICHELET, pour son procédé de fabrication des superphosphates de chaux.

Après les médailles d'or sont venues les médailles de platine, au nombre de neuf. Puis les médailles d'argent, au nombre de dix, et cinq médailles de bronze. Viennent enfin les médailles d'encouragement décernées aux contre-maîtres et ouvriers.

Ces dernières médailles sont les prix de vertu de la Société d'encouragement.

Une mauvaise nouvelle. — M. le professeur Bæyer, l'une des célébrités de l'Université de Strasbourg, a été invité à accepter la chaire de chimie générale de l'Université de Munich. Nous apprenons, à notre grand regret, que M. Bæyer a accepté.

(*Journal de pharmacie d'Alsace-Lorraine.*)

Champ d'expériences de Vincennes.

CONFÉRENCES AGRICOLES DU DIMANCHE.

M. GEORGES VILLE, professeur, administrateur au Muséum d'histoire naturelle, consacrera six conférences à l'exposition des applications les plus récentes de la science aux intérêts agricoles.

1er dimanche,	20 juin,	4e dimanche,	11 juillet,
2e —	27 juin,	5e —	18 juillet,
3e —	4 juillet.	6e —	25 juillet.

A 2 heures très-précises.

Le champ d'expériences de Vincennes est situé à l'extrémité de l'avenue des tribunes, près la redoute de Gravelle.

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Supplément au MONITEUR SCIENTIFIQUE.

Annuaire de pharmacie et des sciences accessoires.

Par M. le docteur C. MÉHU,

Pharmacien de l'hôpital Necker, lauréat de l'Institut (séance du 21 juin 1875).

Dans notre dernière livraison, page 576, à propos de l'annonce du livre *Le Compendium*, de Deschamps (d'Avallon), nous manifestions le désir de voir continuer l'*Annuaire de pharmacie*, que l'éditeur J.-B. Baillière a abandonné depuis le commencement de cette année.

On sait que cet *Annuaire* date de douze ans et qu'il a été conçu par feu Réveil. A sa mort, Parisel père, qui faisait de son côté un *Annuaire* en concurrence, fondit sa publication avec celle de l'éditeur et prit la suite de l'œuvre de Réveil. Mais Parisel mourut à son tour, et ce fut M. Méhu qui reprit cette publication avec un succès de rédaction tout particulier.

Voici en quels termes nous annoncions nous-même le volume de 1873 dans notre numéro de février 1873 : « Ce petit volume, très-bien fait, qui vaut beaucoup mieux que tous ces journaux de pharmacie au rabais qui se font *entretenir* par les spécialistes, n'a rien perdu à changer de rédacteur. M. le docteur C. Méhu est un pharmacien instruit, consciencieux, possédant les langues étrangères, et son petit volume renferme beaucoup de choses que l'on lit pour la première fois en France. »

D'après cette appréciation que nous faisions de M. Méhu, nos lecteurs comprendront que nous ayons tenu à l'avoir pour collaborateur et que ce soit lui qui soit chargé de continuer pour *notre compte* l'*Annuaire de pharmacie*, abandonné en pleine prospérité par MM. J.-B. Baillière et fils.

L'*Annuaire de pharmacie* de MM. Réveil, Parisel et Méhu, ayant déjà douze années d'existence, continuera donc comme par le passé dans le même format et paraîtra en décembre de chaque année. Le seul changement que nous lui faisons éprouver, c'est de l'augmenter d'un tiers, de le porter à 500 pages, au lieu de 350 pages, et d'en retirer toutes les *annonces pharmaceutiques* qui l'accompagnaient, malgré le bénéfice réel qu'elles procurent.

Destiné à paraître comme supplément au *Moniteur scientifique* et à le compléter pour la partie pharmaceutique, nous voulons donner à cet *Annuaire* le même caractère qu'à ce journal et n'y rien ajouter de commercial.

Le prix de cet *Annuaire* sera de 2 fr. 50, *franco* par la poste pour toute la France. Ceux de nos abonnés qui désirent l'avoir, en outre de leur abonnement, auront donc à nous envoyer un bon de 2 fr. 50 en plus.

Nous pensons pouvoir mettre ce volume en vente dans les premiers jours de décembre de cette année. Que les pharmaciens qui possèdent les années antérieures aient donc la patience d'attendre quelques mois encore.

D[r] QUESNEVILLE.

Jahresbericht uber die Fortschritte auf dem Gebiete der reinen Chemie (*Compte-rendu annuel des progrès de la chimie pure*); par M. le docteur WILHELM STAEDEL, professeur à l'Université de Tubingue. — 1 vol. grand in-8°, de 557 pages. — Tübingen, 1874. Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.

Nous venons de recevoir cet *Annuaire*, dont la première année (*Progrès de la chimie en* 1873) a été publiée en Allemagne au mois de septembre de l'année dernière. Il est divisé en trois parties, consacrées, la première, à la chimie inorganique ; la seconde, à la chimie organique ; la troisième, à la chimie théorique et physique. Il contient, en outre, un supplément comprenant la liste des appareils chimiques et des expériences de cours inventés pendant l'année.

Les matériaux très-nombreux que renferme ce volume sont classés avec beaucoup de méthode; l'auteur s'est surtout attaché à signaler les faits acquis à la science, sans reproduire les vues théoriques émises par les observateurs. Il a cependant consacré un chapitre spécial à la question de la position respective des atomes dans les composés de la série aromatique, question à laquelle beaucoup de chimistes attachent la plus grande importance.

Cet ouvrage, fort complet, comme tous les ouvrages allemands, est en outre rédigé avec une connaissance approfondie des progrès de la chimie, ainsi qu'on devait l'attendre d'ailleurs du savant professeur de l'Université de Tubingue.

Trois tables des matières (table des chapitres, table alphabétique et table des noms d'auteur) rendent faciles toutes les recherches, et la rapidité avec laquelle cet *Annuaire* est publié ajoute encore à son mérite. Nous croyons qu'il pourra rendre de véritables services à ceux des chimistes français qui ne sont pas étrangers à la langue scientifique allemande.

Il serait à désirer que l'on fit en France une publication analogue.

Librairie J.-B. Baillière et fils, rue Hautefeuille, 19, à Paris.

Histoire de la génération chez l'homme et chez la femme; par M. le docteur David Richard. — 1 vol. in-8°, de 350 pages, avec 8 planches gravées en taille-douce et tirées en couleur. — Prix, cartonné : 12 francs.

Cet ouvrage, qui manquait et que tous les médecins voudront avoir, quoique connaissant parfaitement la matière qu'il traite, est conçu sur un plan nouveau qui en rend la lecture aussi attachante qu'utile à connaître.

Ajoutons que les gens sérieux, quoique étrangers à la médecine, le liront avec fruit et qu'il peut être recommandé par la manière décente dont il est écrit. L'auteur, qui, le premier, aborde ce sujet sous cette forme scientifique et sociale tout à la fois, explique ainsi la résolution qu'il a cru pouvoir prendre :

« L'étude des fonctions de la génération est assurément difficile à aborder; elle ne peut être mise à la portée de tous les âges, ni même de tous les sexes. Elle ne peut être exposée sans péril, dans tous ses détails, qu'à un public sinon spécial, du moins placé dans les conditions où ces connaissances deviennent réellement utiles, nécessaires, et non pas seulement propres à éveiller une dangereuse curiosité.

Et si un esprit trop timoré, avant de feuilleter ces pages, hésitait encore à admettre la légitimité de ces études, nous nous contenterions de lui répondre par un passage emprunté au docteur Guyot : »

« Eh quoi! nous avons étudié et enseigné les merveilles de la construction de l'œil, les lois de la vision et les moyens de la rectifier, de l'agrandir et de la compléter. Nous avons fait de même pour l'ouïe, l'odorat et le goût, pour tous les sens et pour toutes les fonctions, et nous n'avons à dire que quelques phrases banales ou quelques vagues paroles pour guider l'homme dans l'usage de l'appareil qui domine la vie du genre humain. »

Voici les principaux sujets traités dans ce livre :

Introduction. — La reproduction. — Importance de son étude. — Ses rapports avec les autres fonctions. — La reproduction dans la série des êtres. — Division du sujet et plan de l'ouvrage.

Première partie. — Organes génitaux de l'homme et de la femme.

Deuxième partie. — Organes de la génération à l'état actif. — Érection, copulation, fécondation.

Troisième partie. — De l'évolution des fonctions sexuelles. — Puberté, âge viril, vieillesse. — Des causes qui modifient les facultés sexuelles.

Quatrième partie. — De la fécondation, de la grossesse et de l'accouchement.

Nous recommandons cet ouvrage, édité avec luxe par la maison J.-B. Baillière et fils; les planches, en chromo-lithographie, sont dues au pinceau de M. Léveillé et exécutées avec une grande perfection. Il est impossible, croyons-nous, de faire mieux.

Géologie des environs de Paris, ou Description des terrains et énumération des fossiles qui s'y rencontrent, suivie d'un index géographique des localités fossilifères. Cours professé au Muséum d'histoire naturelle; par M. STANISLAS MEUNIER, aide-naturaliste au Muséum, docteur ès sciences. — 1 volume in-8°, de 510 pages, avec 112 figures sur bois intercalées dans le texte. — Prix : 10 francs.

VIENT DE PARAÎTRE A LA LIBRAIRIE GERMER-BAILLIÈRE :

Les fermentations; par M. P. SCHUTZENBERGER. — 1 vol. in-8° de la *Bibliothèque scientifique internationale*. — Cartonné à l'anglaise. — Prix : 6 francs.

LIVRE PREMIER.

FERMENTATIONS DIRECTES DUES AUX ORGANISMES CELLULAIRES.

Chap. I. Historique. — Chap. II. Fermentation alcoolique ou spiritueuse. — Chap. III. Levûres alcooliques. — Chap. IV. Composition immédiate de la levûre. — Chap. V. Fonctions et formation de la levûre. — Chap. VI. Action de divers agents physiques et chimiques sur la fermentation alcoolique. — Chap. VII. La levûre alcoolique peut-elle seule provoquer la fermentation alcoolique? — Chap. VIII. Fermentation visqueuse ou mannistique des sucres. — Chap. IX. Fermentation lactique. — Chap. X. Fermentation ammoniacale. — Chap. XI. Fermentations butyriques et putréfaction. — Chap. XII. Fermentations par oxydation. — Chap. XIII. Application des travaux et des idées de M. Pasteur.

LIVRE II.

Chap. I. Matières albuminoïdes ou protéiques. — Chap. II. Ferments solubles et fermentations indirectes. — Chap. III. De l'origine des ferments.

Librairie GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55, à Paris.

Le Soleil; par le Père A. SECCHI (S. J.), directeur de l'Observatoire du Collége romain, correspondant de l'Institut de France. — Deuxième édition, entièrement refondue.

PREMIÈRE ET SECONDE PARTIES. — 2 beaux volumes grand in-8°, avec atlas, 1875. — Prix pour les souscripteurs aux deux volumes : 30 francs.

On vend séparément : Ire PARTIE. 1 vol. in-8°, avec 150 figures dans le texte et un atlas comprenant 6 grandes planches gravées sur acier (I. *Spectre ordinaire du Soleil* et *Spectre d'absorption atmosphérique*. — II. *Spectre de diffraction*, d'après la photographie de M. Henry Draper. — III, IV, V et VI. *Spectre normal du Soleil*, d'après Angstrœm, et *Spectre normal du Soleil, partie ultra-violette*, par M. A. Cornu); 1875. — Prix : 18 francs.

IIe PARTIE. 1 vol. in-8°, avec nombreuses figures dans le texte et planches des *protubérances solaires* en chromolithographie. — (Sous presse, pour paraître à la fin de 1875). — Prix : 18 francs.

Le Père Secchi rend hommage dans sa Préface au dévouement qu'a mis M. Gauthier-Villars dans sa publication splendide. Il est difficile, en effet, de publier avec un luxe plus merveilleux un ouvrage purement scientifique. Voici en quels termes il remercie son éditeur :

« Avant de terminer cette introduction, il me reste à rendre hommage au traducteur et à l'éditeur qui ont concouru à notre œuvre. Le Révérend Pere Larcher a bien voulu me venir en aide, cette fois encore, pour rendre mes idées avec cette précision et cette élégance qui caractérisent la langue française. Je le prie d'accepter ici tous mes remercîments.

« L'éditeur, M. Gauthier-Villars, a voulu faire un ouvrage de premier ordre au point de vue typographique. Aux difficultés inhérentes à ce genre de travail s'ajoutait encore la nécessité de consulter souvent l'auteur, tant pour le texte que pour les figures, malgré la distance qui sépare Rome de Paris. Pour mener à bon terme une pareille entreprise, il fallait un dévouement commun, et le lecteur reconnaîtra qu'on n'a rien négligé pour réunir la préci-

sion et la clarté du langage, et l'élégance de l'exécution typographique, malgré les difficultés que présentaient le sujet et les circonstances.

« Je serai heureux si j'ai pu répondre au dévouement et à l'habileté de mes deux amis.

« A. SECCHI. »

Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur; par M. G.-A. HIRN. — 2 volumes grand in-8°, avec figures. — Prix : 22 francs. 3e édition. — Cet ouvrage est magnifiquement édité par GAUTHIER-VILLARS. La première partie, dont le prix est de 12 francs, a paru. La deuxième partie, qui doit former le tome second, est sous presse et se vendra 10 francs. Chaque partie ou volume se vend séparément. Les deux parties ensemble, 20 francs pour les souscripteurs.

La lumière; par M. JOHN TYNDALL; traduit de l'anglais, par M. l'abbé MOIGNO. — 1 vol. in-8°, avec portrait de l'auteur et nombreuses figures dans le texte. — Paris; GAUTHIER-VILLARS, 1875. — Prix : 7 francs.

Cet ouvrage comprend les six remarquables leçons faites en Amérique par l'illustre savant anglais.

Matière et éther. — Indication d'une méthode pour établir les propriétés de l'éther; par M. X. KRETZ, ingénieur en chef des manufactures de l'État. — Petit volume in-12 de 72 pages. — Prix : 1 fr. 50 c. — Chez GAUTHIER-VILLARS.

L'Unité dynamique des forces et des phénomènes de la nature, ou l'atome des tourbillons, par M. FÉLIX MARCO, professeur de physique au lycée Cavour, à Turin. — 1 vol. in-18, de 192 pages. — Prix : 2 fr. 50.

Physique et physique du globe. — Divers mémoires de MM. Tyndall, Carpenter, Kamsay, Raphaël, de Rossi et Félix Plateau; traduits par M. l'abbé MOIGNO. — 1 vol. in-18, de 197 pages. — Prix : 2 fr. 50.

Ces deux volumes font partie de la collection des actualités scientifiques sous les nos 42 et 43. — Au bureau du journal *Les Mondes*, rue du Dragon, 18.

La Foi et la Science. — Explosion de la libre pensée en août et septembre 1874. Discours annotés de MM. Tyndall, Dubois-Reymond, Owen, Huxley, Hooker et sir John Lubbock; par l'abbé MOIGNO, chanoine de Saint-Denis, rédacteur en chef des *Mondes*. — 1 vol. in-18, de 216 pages. N° 45 de la collection des *Actualités scientifiques*. — Prix : 3 francs. — Au bureau des *Mondes*, 18, rue du Dragon, Paris.

La grande Pyramide, pharaonique de nom, humanitaire de fait. Ses merveilles, ses mystères et ses enseignements; par M. PIAZZI SMYTH. Traduit de l'anglais par M. l'abbé MOIGNO. — 1 vol. in-8° jésus, de 243 pages. — Prix : 3 fr. 50. — Au bureau du journal *Les Mondes*, 18, rue du Dragon.

Librairie P. ASSELIN, place de l'École-de-Médecine, 17, à Paris.

Traité d'anatomie topographique, avec applications à la chirurgie; par M. P. TILLAUX, directeur des travaux anatomiques de l'amphithéâtre des hôpitaux de Paris, professeur agrégé à la Faculté de médecine, chirurgien de l'hôpital Lariboisière. — Premier fascicule : *De la tête*. 1 volume grand in-8°, de 400 pages, avec 106 figures dans le texte, dont plusieurs en chromolithographie. — Prix : 7 fr. 50 c. — Deux autres fascicules restent à paraître.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

55582 PARIS. — Typographie de Vve RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE. 673

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

404e Livraison. AOUT. Année 1875.

Nous avons l'honneur de prévenir ceux de nos Abonnés qui n'ont pas acquitté leur abonnement pour l'année 1875, que notre traite de 21 francs, pour solde, leur sera présentée à partir du 31 juillet 1875. Dr QUESNEVILLE.

Paris, ce 25 juillet 1875.

SOMMAIRE.

Pages.

Avis ... 673

Publications nouvelles ... 674

Observations sur les sels marins; par M. le docteur Roux, professeur à l'École de médecine navale ... 675

Comparaison des propriétés antiseptiques de l'acide salicylique et de l'acide phénique; par M. J. Muller, pharmacien à Breslau ... 714

Préparation de l'acide formique très-concentré au moyen de l'acide oxalique déshydraté et d'un alcool polyatomique proprement dit; par M. Lorin, préparateur de chimie industrielle à l'École centrale. 718

Fabrication de la bière; par M. A. Girard (Extrait du rapport de la Commission française à l'Exposition de Vienne) ... 721

Des procédés mis en usage pour guérir la vigne; par M. Marius Morel, viticulteur à Apt ... 736

Destruction du Phylloxera par le procédé Rohart ... 740

Notice sur l'emploi du sulfocarbonate de potassium pour combattre la maladie de la vigne causée par le Phylloxera; par M. P. Mouillefert ... 742

Académie des sciences ... 744

SÉANCE DU 28 JUIN. — M. Fremy prononce une nouvelle harangue. — M. Chevreul continue ses dissertations sur la vieillesse. — M. Le Verrier est prêt à recevoir les membres de la Société de géographie. — Les Mémoires de M. Paul Bert. Son brevet et celui de M. Reynoso, plus une réclamation de M. Maumené. — M. le docteur Déclat demande à concourir pour un prix Montyon. — De l'influence des solanées vireuses en général ; par M. Heckel. — Un opuscule sur Galilée ; par M. Govi. — M. Sacc toujours en fermentation, etc ... 744

SÉANCE DU 5 JUILLET. — M. Chevreul rappelle, à propos de ses études sur la vieillesse, des expériences de feu Deleuze en 1812. — M. Jamin continue ses travaux sur les aimants. — Comment un auteur, Bion, préparait les aimants artificiels, il y a cent cinquante ans. — M. Charles Deville publie une note contre M. Le Verrier. — Recherches sur le protosulfure de carbone ; par M. Sidot. — Sur la formation du

Pages
guano; par M. Galache. — La noix de Bancoul; par M. Corenwinder. — Une réclamation de M. A. Devergie, etc., etc. 746

Séance du 12 Juillet. — M. Le Verrier fait une réclamation contre l'inexactitude du procès-verbal. — M. Chevreul termine ses études sur la vieillesse. — M. Faye continue ses observations sur les cyclones. — M. de Lesseps veut qu'on porte l'ouvrage sur l'Égypte à l'Exposition de géographie. — Recherches sur l'émétine; par M. Glenard. — Les candidats au fauteuil de feu Mathieu. — Élection de M. le capitaine Mouchez, etc., etc. 749

Comptes-rendus des progrès chimiques; par M. Alfred Naquet. 750

Sur l'oxydation ménagée des carbures d'hydrogène; par M. Berthelot. — Action de la baryte sur l'essence de girofle; par M. A.-H. Church. — Action du sulfure d'ammonium sur l'hydrate de chloral; par M. Edmond Davy. 750

Les scaphandres et les cloches à plongeurs de l'air irrespirable; par M. L. Ondirt. 761

Brevet d'invention de M. Royer de la Bastie, sur la trempe du verre plat ou façonné. 766

Mise en vente du verre incassable. 768

Correspondance. — Lettre de MM. Meister, Lucius et Bruning. 768

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Librairie A. Durel, passage du Commerce, 11, et rue de l'Ancienne-Comédie, 21, à Paris.

La Création et ses mystères dévoilés. — 1 vol. in-8° de 487 pages (1859). Avec 10 gravures. — Prix : 4 francs.

Ouvrage où l'on expose clairement la nature de tous les êtres, les éléments dont ils sont composés et leurs rapports avec le globe et les astres, la nature et la situation du feu du soleil, l'origine de l'Amérique et de ses habitants primitifs, la formation forcée de nouvelles planètes, l'origine des langues et les causes de la variété des physionomies, le compte courant de l'homme avec la terre, etc. Les derniers exemplaires de ce curieux ouvrage se trouvent à la librairie A. Durel.

Librairie E. Lacroix, rue des Saints-Pères, 54, à Paris.

Cours de chimie générale élémentaire d'après les principes modernes, avec les principales applications à la médecine, aux arts et à la pyrotechnie, comprenant l'analyse chimique qualitative et quantitative, par Fréd. Hetet, professeur de chimie aux Écoles de la marine, pharmacien en chef, officier de la Légion d'honneur, etc. Ouvrage approuvé par M. le ministre de la marine et des colonies. — 2 vol. in-12, ensemble de 1300 pages, avec nombreuses gravures sur bois dans le texte. — Prix : 12 francs.

Cet ouvrage éminemment pratique est certainement un des meilleurs que l'on ait fait pour enseigner la chimie à ceux qui veulent l'apprendre sans avoir l'ambition de la révolutionner; or, c'est le seul désir de tous les commençants et des élèves qui sont dans les Écoles du gouvernement.

Nous croyons donc au succès déjà très-accentué de ce traité qui, au courant de la science et de toutes les théories modernes, n'en prend cependant que ce qui est bien démontré.

Librairie F. Savy, rue Hautefeuille, 24, à Paris.

Traité pratique des essais au chalumeau, contenant tout ce qui est relatif à l'emploi de cet instrument et aux réactions que les corps de la chimie présentent dans les essais pyrognostiques; la description des propriétés physiques des minéraux et les caractères chimiques qui peuvent les faire reconnaître dans les essais au chalumeau; à l'usage des chimistes, des minéralogistes, des métallurgistes, des géologues, des corps d'usines, etc.; par A. Terreil, aide-naturaliste et chef des travaux chimiques au Muséum d'histoire naturelle. Paris 1875, 1 vol. in-8°, avec figures dans le texte. — Prix : 10 francs.

OBSERVATIONS SUR LES SELS MARINS.

Par M. le docteur Roux,

Professeur à l'Ecole de médecine navale.

M. Rohart, vice-consul de France aux îles Loffoden, dans un rapport à M. le ministre des affaires étrangères, a signalé la dépréciation des sels français sur les marchés norvégiens, dépréciation qu'il attribue à la présence dans ces produits d'une grande quantité de chlorure de magnésium, qui décompose la chair du poisson.

M. le ministre de la marine, préoccupé des diverses questions relatives à l'industrie salicole et à nos grandes pêcheries maritimes, nous a chargé de déterminer les proportions de chlorure de magnésium contenues dans les sels de l'Océan et d'étudier son influence sur la conservation du poisson.

L'étude qui nous était confiée présentant de l'importance pour nos salines de l'Ouest, nous avons dû, pour l'aborder, nous entourer de divers documents, procéder à de nombreuses analyses, soumettre à un examen comparatif les sels gemmes, ceux du Sud et de l'Ouest employés par les saleurs des divers pays, suivre et discuter leurs effets dans la préparation du poisson.

Chacun connaît les défaillances qui atteignent aujourd'hui la nombreuse population des sauniers. Depuis plus de vingt ans, la vente des sels de l'Ouest s'affaiblit chaque jour, les récoltes restent sur les marais, le sel est invendable. Les prix n'étant plus rémunérateurs, près de 50,000 ouvriers ou marins, occupés jadis à la culture et au transport des sels, languissent dans la misère et l'inaction.

Cette triste position d'une des classes les plus intéressantes de la population du littoral a éveillé la sollicitude du gouvernement, et nul doute que des mesures bienveillantes, promptes et décisives, ne viennent, dans un avenir peu éloigné, faciliter la vente et le placement des sels de l'Ouest.

Signaler ces faits, c'est dire l'intérêt commandé par la question dont M. le ministre a daigné nous confier l'étude.

Avant de soumettre à l'analyse les sels d'origines diverses employés dans les grandes pêcheries maritimes, nous avons cru nécessaire de suivre l'exploitation des salines du Midi et de l'Ouest, de manière à nous rendre compte des différences offertes par les propriétés physiques et chimiques de leurs produits, et apprécier avec connaissance de cause leur influence sur la conservation du poisson.

Désireux d'économiser des dépenses à l'État, nous avons visité le plus rapidement possible, c'est-à-dire du 3 juillet au 31 août, les grands établissements salicoles de la France ; nous avons de plus entrepris à la Tremblade des expériences ayant pour but de faire connaître l'action de divers sels sur la préparation du poisson.

EXTRACTION DU CHLORURE DE SODIUM.

Le chlorure de sodium est un produit dont la connaissance remonte à la plus haute antiquité. Répandu avec profusion dans la nature, il existe en quantités considérables dans les eaux de toutes les mers et dans celles d'un grand nombre de sources et de lacs ; il forme dans l'intérieur de la terre des couches d'une puissance prodigieuse et porte alors le nom de sel gemme ou sel de roche.

Le chlorure de sodium est livré à l'industrie et à l'économie domestique par les mines de sel gemme, les sources salées et l'eau de mer.

Le sel gemme se rencontre tantôt en couches contemporaines dans les terrains de trias, et particulièrement dans la formation des marnes irisées (Vic, Dieuse, Norwich); tantôt en masses, d'origine postérieure, en relation avec des roches ignées, des amas de gypse, de bitume et souvent de soufre. On l'observe encore dans les terrains jurassiques (Bec, Saltzbourg), dans les couches de craie (Pyrénées, Galicie) et dans les terrains tertiaires.

Le sel gemme est quelquefois d'une grande pureté, comme celui de Wielicska, mais souvent il est mêlé à du sulfate de chaux, de l'argile, du bitume, qui le colore en gris. Parfois il possède une teinte rougeâtre qui est due soit à la présence du peroxyde de fer, soit, assure-t-on, à celle d'infusoires microscopiques. Les principales exploitations de sel gemme sont celles de Cardona, en Espagne, de Wielicska, en Pologne. Ces dernières ont 33,000 kilomètres carrés de surface ; on en a retiré, dans le courant d'un siècle, près de 600 millions de quintaux de sel.

Le sel gemme s'extrait par deux procédés essentiellement différents : 1° à l'état solide, en établissant des puits et des galeries, comme pour la plupart des substances minérales disposées par couches ; 2° en dissolvant le sel impur et soumettant le liquide à l'évaporation. Dans le premier cas, lorsque le sel est pur, on se borne à l'extraire et à le pulvériser pour le livrer ainsi au commerce. Dans le second cas, on le dissout dans la mine même et on concentre l'eau salée pour obtenir le sel. Dans ce but, on la chauffe dans des appareils disposés de telle sorte qu'ils perdent le moins possible de chaleur. Un certain nombre de chaudières sont soumises directement à l'action du calorique, tandis que d'autres sont léchées par la vapeur qui émane des premières. Les fourneaux se trouvent disposés de manière à chauffer des volumes considérables d'air destiné à dessécher complétement le sel cristallisé.

EXTRACTION DU CHLORURE DE SODIUM DES SOURCES SALÉES.

Les sources salées proviennent d'eaux d'infiltration qui, dans leur course, ont rencontré du sel gemme. Elles existent dans les marnes, le grès bigarré, le muscheltkalk, et dans le lias. Ces sources sont exploitées lorsqu'elles renferment au moins 3 pour 100 de sel. Il est rare qu'elles en soient saturées, attendu qu'avant de jaillir elles traversent des terrains où elles se mêlent à des quantités plus ou moins considérables d'eaux douces. Aussi ne les chauffe-t-on qu'après leur avoir fait subir une concentration préliminaire dans des appareils connus sous le nom de bâtiments de graduation, représentés par de vastes parallélipipèdes formés de fagots d'épines, placés sous des hangars sur lesquels l'eau, conduite par des pompes, est déversée tantôt d'un côté, tantôt de l'autre. Le liquide tombant goutte à goutte à travers un pareil système, qui présente une immense surface à la direction du vent, subit pendant ce long trajet une évaporation considérable et se trouve notablement concentré en arrivant dans des bassins inférieurs tapissés de glaise. Sa concentration augmente d'autant plus que l'opération se renouvelle sur plusieurs bâtiments. Ainsi, dans la saline de Sooden, près d'Allendorf (Hesse), une eau qui contient 4 pour 100 de sel avant de parcourir le premier bâtiment de graduation, en possède 22 pour 100 en sortant du sixième. Lorsqu'elle est arrivée à contenir de 14 à 22 pour 100 de chlorure de sodium, on la fait évaporer sur le feu en suivant les procédés mis en usage pour concentrer celles qui proviennent des trous de sonde dirigés sur les couches de sel gemme.

EXTRACTION DU CHLORURE DE SODIUM DE L'EAU DE LA MER.

Le chlorure de sodium existe en proportions variables dans un grand nombre d'eaux naturelles. Parmi celles-ci, l'Océan, le plus immense des réservoirs, en offre d'inépuisables quantités à l'industrie humaine.

La composition de l'eau de la mer est représentée par les produits suivants. Pour 1000 parties :

	Océan.	Méditerranée.
Chlorure de sodium.....	27gr.059	29gr.424
— de potassium..	0gr.765	0gr.505
— de magnésium.	3gr.666	3gr.219
Sulfate de magnésie.....	2gr.295	2gr.477
— de chaux	1gr.406	1gr.357
Carbonate de chaux.....	0gr.033	0gr.114
Bromure de magnésium.	0gr.029	....
— de sodium.....	....	0gr.556
Peroxyde de fer........	....	0gr.003
	32gr.256 (Schweitzer.)	43gr.735 (Usiglio.)

Les documents analytiques relatifs à l'eau de la Méditerranée ont beaucoup d'importance en raison des grandes exploitations industrielles dont elle est l'objet dans le midi de la France. Chacun sait, du reste, et nous l'avons reconnu dans une série d'analyses effectuées sur quatre-vingt-huit échantillons d'eau de mer, puisés à bord du *Prophète*, que la salure de l'eau de mer varie avec les latitudes. Nous l'avons trouvée plus élevée sous les tropiques que sous l'équateur, plus considérable sous le tropique nord que sous le tropique sud. Outre les principes signalés jusqu'ici par les chimistes, nous avons constaté la présence de proportions appréciables d'oxyde de fer et d'ammoniaque dans l'eau de l'Océan.

On désigne sous le nom de marais salants les emplacements destinés à l'évaporation de l'eau de la mer pour en extraire le chlorure de sodium. La France en possède sur les côtes de l'Océan et de la Méditerranée, c'est-à-dire à l'ouest et au midi. Les procédés suivis présentent des modifications en rapport avec la différence des climats.

Dans les marais salants de l'Ouest, l'eau est introduite pendant la haute mer, ou les malines, au moyen de vannes dans un premier réservoir nommé jas ou vasière, dont la profondeur varie de 2 mètres à $0^{m}.60$ centimètres. L'eau dépose dans le jas les matières étrangères qu'elle tenait en suspension ; de là elle est conduite par un canal souterrain appelé gourmas dans une suite de bassins nommés couches. La saline est séparée de ses dépendances par des chaussées ou bosses ; les plus larges s'appellent des tremets. Ces bosses n'existent pas sur les marais salants des rives droites de la Loire. L'eau passe des couches dans une large rigole, fort longue, appelée mort, qui fait le tour du marais ; elle est ainsi amenée dans de nouveaux bassins nommés tables ou farres. De ceux-ci, elle passe dans une série de compartiments semblables désignés sur les bords de la Seudre sous le nom de muhant. Du muhant, l'eau arrive enfin dans les aires, où s'achève son évaporation. Elle y parvient par de petites rigoles ou délivres que l'on ouvre ou ferme à volonté. Quand la saison est favorable, elle entre très-concentrée dans les aires et commence à y saliner. On observe fréquemment dans celles-ci, un peu avant le salinage, l'apparition de petits cristaux grisâtres, d'une odeur marine, et formés de cubes de chlorure de sodium mêlés à des prismes nombreux de sulfate de chaux ; l'analyse de ce produit salin nous a donné les résultats suivants :

Sulfate de chaux associé à de faibles proportions de sable, carbonate de chaux, oxyde de fer et matières organiques.	72.425
Chlorure de sodium	8.885
Sulfate de magnésie	0.720
Chlorure de magnésium	0.861
Humidité	17.096
Perte	0.013
	100.000

Le dépôt de sel s'annonce ordinairement par une teinte rougeâtre de l'eau, couleur qui est due à la présence d'algues microscopiques. Le sel cristallise bientôt à la surface de l'eau ; on brise la croûte, et lorsque la couche déposée est assez épaisse, on recueille le produit pour le mettre en tas sur le bord des œillets ou aires, où on le laisse égoutter. Le chlorure de sodium se purifie ainsi des composés déliquescents qu'il renferme. On réunit ensuite tous les tas et l'on forme sur les bosses de grands amas qui portent le nom de mulots ; ceux-ci sont recouverts d'une couche de terre glaise, ou de roseaux et de glaise, jusqu'au moment de la vente.

Nous avons analysé une matière saline recueillie au pied des pyramides de sel et provenant de l'égouttage. Voici sa composition :

Humidité	11.980
Matières insolubles	1.820
Sulfate de chaux	0.400
— de magnésie	1.083
Chlorure de magnésium	1.982
— de sodium	82.720
Perte	0.015
	100.000

On voit, d'après ce que nous avons dit, que la grande surface de terrain constituant la saline est disposée de la manière la plus intelligente pour faciliter l'évaporation. En effet, l'eau se trouve, sous la forme d'une immense nappe très-mince, en contact incessant avec l'air et le calorique. A partir du jas, la concentration du liquide s'opère rapidement et le pèse-sel permet d'en suivre les progrès. Le 10 juillet, à la Tremblade, l'aréomètre accusait 3 degrés dans l'eau du canal de la Seudre, 4 degrés dans le jas, 5 degrés dans la quatrième couche, 7 degrés dans la septième, 8 degrés à l'extrémité du mort, 10 degrés dans la deuxième table et 15 degrés dans le muhant. Après vingt-quatre heures de séjour dans les aires, elle était à 19 degrés; au bout de quarante-huit heures, à 22 degrés; enfin, elle salinait à 25 degrés.

Sur la rive droite de la Loire, au Croisic, la disposition des marais rappelle beaucoup celle des salines de la Seudre. Les bosses n'existent pas, le jas ou vasière communique avec trois ou quatre pièces préparant l'épuration et l'évaporation des eaux. La densité de l'eau de mer, représentée par 3 degrés à l'aréomètre, température de 15 degrés, s'élève successivement dans ces réservoirs; elle passe de là par une rigole dans une série de pièces rectangulaires, de grandeur variable, bordées de petits murs en terre, recouverts de soudes au feuillage charnu et rougeâtre. L'ensemble de ces grands rectangles porte le nom de cobin. L'eau s'y concentre de 5 à 8 degrés; de là elle s'étale dans d'autres bassins, tables, farres, où sa force s'élève de 9 à 15 degrés, puis elle atteint une espèce de muhant, d'où elle s'écoule et pénètre par une rigole dans les aires ou œillets, plus grands que ceux de la Seudre, mesurant 10 à 12 mètres de long sur 8 mètres de large. A droite et à gauche de ces œillets existent des surfaces rondes, tables de 1 mètre de diamètre, sur lesquelles le sel, recueilli tous les jours ou tous les deux jours, est mis à égoutter avant d'être déposé sur le bord du marais.

Quand le chlorure commence à cristalliser, le paludier brasse l'eau avec un râteau pour troubler la cristallisation et empêcher l'adhérence du sel au fond de l'aire.

Cette méthode nous paraît vicieuse, en ce sens que l'agitation soulève des matières organiques et terreuses qui s'affaissent peu à peu sur les cristaux en voie de formation et en salissent les surfaces.

Dans une saline de Bourgneuf, que nous avons visitée le 10 août, l'eau des jas ou réservoirs portait 4°.50 à l'aréomètre; sa densité s'élevait de 6 à 10 degrés dans les grandes pièces rectangulaires représentant les conches; elle atteignait 12 degrés dans les tables et 18 degrés dans les muhants. La salure de l'eau des aires variait de 23 à 25 degrés.

A Noirmoutiers, comme à Bourgneuf, des bosses formées d'une terre argilo-siliceuse, très-propre à la culture des céréales et des légumineuses, séparent les vastes damiers qui constituent la saline. Les couches sont représentées par de grandes pièces parallèles placées en avant du marais (première partie des branches) ou faisant le tour de l'exploitation (premier tour d'eau). L'eau sort admirablement limpide de ces appartements extérieurs, dans lesquels croissent de nombreuses conferves qui couvrent leurs parois d'un tapis de verdure. Ainsi épurée, elle glisse dans les tables ou appartements intérieurs, tantôt placés parallèlement (deuxième partie des branches), tantôt entourant le marais (deuxième tour d'eau), puis elle marche vers deux pièces rectangulaires parallèles (muhant, pièces à mettre), d'où elle s'écoule par une rigole dans les aires à saliner.

L'emplacement et la nature du terrain sont d'une grande importance pour l'établissement d'un marais salant. Le terrain doit être uni, sans pente trop appréciable et de nature glaiseuse. Le travail des marais salants se fait à partir du mois de mars et finit en septembre. Pour mettre la saline en état, on commence par la nettoyer; on ferme la communication entre le muhant et les tables, et on ouvre un conduit souterrain nommé *coy*. Les eaux du muhant s'écoulent et entraînent les dépôts. On jette dans le muhant les eaux des aires et on nettoie celles-ci. La communication entre les tables et le mort étant ensuite interceptée, on vide les premières dans le muhant. Les tables nettoyées, on peut en faire autant des couches. Le marais une fois mis en état, l'eau du jas est amenée dans les conches, le mort, les tables, le muhant et les aires. Le liquide ne tarde pas à se concentrer et à cristalliser; on saline alors deux ou trois fois par semaine, quelquefois même tous les jours.

D'après les indications que nous venons de résumer sur l'extraction des sels de l'Ouest, on peut facilement se rendre compte des caractères qu'ils possèdent. Ces produits se présentent,

en effet, sous la forme de petits cristaux salis par de la terre, qui leur donne une couleur plus ou moins grise. Ils renferment en outre une forte proportion d'humidité ; ils conservent à la morue une souplesse qu'on apprécie, mais ils lui communiquent une teinte qui nuit à sa vente. D'après M. Payen (*Chimie industrielle*), on emploie fréquemment le sel gris dans les cuisines, parce qu'on prétend qu'il sale davantage ; cela tient non pas à la présence d'une plus forte proportion de chlorure de sodium, mais bien à celle du chlorure de magnésium, qui lui communique une saveur plus piquante et sensiblement amère.

Les inconvénients offerts par les sels de l'Ouest dans leur application sont dus en grande partie aux procédés d'extraction qu'on emploie. Comme nous l'avons déjà dit, l'agitation imprimée chaque jour par le paludier à l'eau des aires met en suspension les particules terreuses qui en tapissent le fond ; elle favorise ainsi la production de ces petits cristaux colorés qui donnent au sel de l'Ouest sa physionomie caractéristique. Une dessiccation incomplète et le travail du salinage poussé trop loin fixent encore dans le chlorure de sodium une forte proportion d'humidité ainsi que des sels étrangers, parmi lesquels se trouve le chlorure de magnésium et le sulfate de magnésie. Nous examinerons plus tard les modifications à introduire dans les salines de l'Océan.

PURIFICATION DES SELS DE L'OUEST.

Le sel de l'Ouest est blanchi ou transformé en sel presque pur par des procédés que nous avons suivis au Croisic. La purification s'effectue soit par des lavages avec de l'eau saturée de sel, soit par le raffinage. Le sel est raffiné en le dissolvant dans l'eau, laissant reposer et filtrant la liqueur dans des vases dont le fond est recouvert de nattes ou de fascines de genêts. La dissolution est ensuite évaporée dans de vastes chaudières, espèces de cuves rectangulaires en tôle forte. Au Croisic, dans la belle usine de M. Maillart, le sel qui se dépose au fur et à mesure de la concentration est d'une blancheur irréprochable et très-fin. Les ouvriers l'enlèvent avec des râteaux, le laissent égoutter et le dessèchent ensuite dans des chambres ou étuves chauffées par la vapeur d'eau.

MARAIS SALANTS DU MIDI.

Il existe sur les bords de la Méditerranée, dans le Languedoc et la Provence, un grand nombre de marais salants. Les eaux de la mer, ainsi que celles de plusieurs étangs salés, tels que ceux de Thau, de Berre et de Lavalduc, servent à la fabrication du sel. Les salines de Rassuen, du Plan-d'Aren et de Cités, sont alimentées par les eaux de Lavalduc, qui marquent de 10 à 15 degrés à l'aréomètre. Dans les salines du Midi, l'eau est introduite par des pentes naturelles ou à l'aide de machines à vapeur dans un vaste bassin d'un mètre environ de profondeur, sur un demi-hectare de superficie ; elle passe de là dans une série de pièces rectangulaires, d'où elle s'écoule dans un grand puits appelé *puits des eaux vertes*. Des machines hydrauliques l'enlèvent et la dirigent dans d'autres bassins appelés chauffoirs inférieurs. Lorsqu'elle commence à abandonner du sel marin, on la fait arriver par des canaux dans un autre réservoir un peu moins grand, désigné sous le nom de pièce-maîtresse. L'eau dépose du sel lorsqu'elle marque 25 degrés à l'aréomètre. Jusqu'à 27 ou 28 degrés, le chlorure qui cristallise est très-pur ; on lui donne le nom de sel des pièces-maîtresses. Il se présente sous la forme de cubes d'une grande blancheur, transparents, compactes, sonores et sans cavités intérieures. Le plus souvent, on ne retire pas immédiatement ce produit et l'on continue l'évaporation jusqu'à ce que les eaux refusent de fournir du chlorure de sodium, ce qui arrive lorsqu'elles marquent 32 degrés à l'aréomètre. On fait alors couler les eaux-mères dans des puits nommés *puits de l'eau* ; on enlève le sel avec précaution pour qu'il ne se mêle pas à la terre et aux dépôts organiques du sol ; on le met en tas, qu'on laisse se ressuyer et qu'on transporte ensuite dans des magasins. Le chlorure exposé à l'air se purifie des sels déliquescents, mais il éprouve en même temps une perte qui peut aller jusqu'à 2 et 3 pour 100.

L'installation des marais du Midi varie suivant les localités. A Agde, dans la saline du Bagnasse, que nous avons visitée le 17 juillet, l'eau fournie par l'étang de Thau et marquant

2°.50 à l'aréomètre, circule d'abord dans quatre grandes pièces de plus de 20 hectares d'étendue, d'où elle sort concentrée à 5 degrés.

A Luno, autre saline des environs d'Agde, le marais est alimenté par l'eau de la mer, conduite dans un canal qui entoure une partie de l'exploitation ; elle est enlevée par une roue à tympans et dirigée dans de vastes bassins constituant les appartements extérieurs.

A Berre, l'eau de l'étang, qui n'accuse au densimètre que 1°.60, est versée dans de grands carrés, pièces immenses dont la surface ne mesure pas moins de 150 hectares. Cette vaste étendue est nécessaire pour assurer la concentration d'un liquide qui, au lieu de porter 3 degrés à l'aréomètre, ne présente qu'une densité moitié moins considérable.

Au Pesquier d'Hyères, saline appartenant à MM. Gérard et Comp., l'eau de la mer, marquant 3°.50, est conduite par un canal dirigé de l'est à l'ouest vers un grand étang servant de réservoir et dont l'étendue est de 220 à 240 hectares. L'évaporation commence sous l'influence d'un soleil ardent qui en chauffe la surface, tandis qu'un vent sec et frais (nord-ouest, mistral) en lèche l'immense superficie. Aux Vieux-Salins (Hyères), la hauteur de l'eau qui alimente les canaux s'irradiant au milieu du marais est déterminée avec soin par le maître saunier. Les oscillations de la Méditerranée (flux et reflux) sont constatées et saisies à l'aide d'une échelle graduée. Elles varient de 12 à 32 centimètres, suivant la direction des vents et les malines.

L'eau sort à Berre des appartements extérieurs avec une densité égale à 6 degrés ou 6°.50; elle gagne un vaste puits, d'où elle est soulevée par une roue à tympans, mise en mouvement par une machine à vapeur. A Luno et au Bagnasse, des chevaux remplacent la vapeur. Au Pesquier, l'eau est soulevée du puits à l'aide d'une machine à vapeur chauffée par des souches de bruyères et des tourteaux d'olives.

L'eau épurée dans les appartements extérieurs, dépouillée de conferves, devenue claire et limpide, glisse par des rigoles ou canaux dans les appartements intérieurs, spacieux rectangles, dont l'étendue n'est pas au-dessous de 54 hectares, à Berre. La profondeur du liquide est de 6 à 8 centimètres ; sa concentration s'effectue successivement et s'élève à 18 degrés. Des pièces intérieures il parvient, en passant par un nouveau puits, dans les avant-pièces d'une étendue de 15 hectares. La pente, maintenue très-douce dans ces larges bassins évaporatoires, conduit l'eau de réservoir en réservoir. Là, sa concentration est singulièrement favorisée par la disposition intelligente des pièces, par les vents qui en rasent la surface et par un splendide soleil. Sous l'influence de conditions atmosphériques inconnues sur les côtes de l'Océan, la concentration de l'eau s'élève promptement de 18 à 25 degrés. Elle s'engage alors dans les cristallisoirs, qui ont environ 30 hectares de superficie. Deux de ces vastes récipients mesurent 2 hectares de surface, quatre ont une étendue de 1 hectare, les autres présentent une superficie de 25 à 30 ares.

Bientôt d'abondantes et magnifiques cristallisations se produisent sur les parois de ces bassins; les cristaux s'y forment et s'y développent à l'aise, nourris par les eaux des avant-pièces qui sont d'une pureté et d'une transparence merveilleuses : ils arrivent peu à peu, du mois de juin à la mi-août, à une épaisseur de 40 à 50 millimètres, et constituent des couches d une blancheur admirable, ressemblant à de vastes bancs semi-laiteux de quartz ou de glace. Ces grandes nappes de sel sont formées par la réunion de cubes mesurant de 4 à 8 millimètres de diamètre, s'enchevêtrant les uns sur les autres pour produire des trémies du plus bel effet.

Les eaux-mères des premiers cristallisoirs fournissent dans d'autres pièces le sel de deuxième qualité. Celles de ces dernières donnent un chlorure de troisième qualité, espèce de *caput mortuum* destiné aux fabriques de sel de soude. La cristallisation des eaux est maintenue dans la saline tant qu'elles marquent de 27 à 29 degrés ; au delà, c'est-à-dire à 30 degrés, elles sont jetées à la mer. C'est ce qui a lieu dans les exploitations du Bagnasse et de Luno, à Agde, dans celles des Vieux-Salins et des Pesquiers, à Hyères. A Berre, on les conduit dans les réservoirs de la fabrique de produits chimiques ; elles sont alors remplacées par des eaux vierges, à 25 degrés, fournies par les avant-pièces.

Quand le sel a pris l'épaisseur suffisante, ce qui a lieu vers la mi-août, on met les cristallisoirs à sec, en faisant écouler l'eau qu'ils contiennent. On brise le produit, on le met à égoutter sur place, on l'enlève ensuite pour le mettre en pyramides sur le bord de la saline.

Ces énormes masses sont recouvertes de roseaux (*arundo phragmites*) que l'on dispose en toiture pour soustraire le sel à l'action des eaux pluviales. A Hyères, ces pyramides sont entourées de planches à la base et de tuiles au sommet.

A Berre, on renferme le sel dans de grands carrés rectangulaires garnis de murs en pierre, percés d'ouvertures et abrités par des tuiles.

Aux Vieux-Salins, à Berre, etc., on obtient trois qualités de sel : 1° le chlorure de premier choix, dont une partie est conservée en gros cristaux, tandis que l'autre, desséchée au soleil, écrasée sous des meules ou des cylindres mis en mouvement par des machines à vapeur, est livrée en poudre au commerce ; 2° le chlorure de deuxième choix, destiné aux pêcheries maritimes ; 3° le chlorure grisâtre, employé dans les fabriques de soude.

Quand l'extraction du sel a lieu vers les premiers jours du mois d'août et que le temps le permet, on procède, dans quelques exploitations du midi, à un nouveau salinage avec les eaux-mères des cristallisoirs et de nouvelles eaux des appartements intérieurs et extérieurs. Dans quelques salines, les liquides concentrés et qui ne marquent pas au delà de 29 degrés sont conservés pour l'année suivante.

Aux Vieux-Salins d'Hyères, les bords des appartements extérieurs, intérieurs et avant-pièces, sont garnis de fascines préparées avec des rameaux ou branches de l'*atriplex halymus*, tandis que les cristallisoirs ont leurs parois bordées de planches en sapin qui se conservent presque indéfiniment au contact de l'eau salée. Au Bagnasse, elles sont nanties de pierres volcaniques (*trachyte*). L'emploi de ces pierres est considéré par les sauniers comme moins avantageux que celui des garnitures en bois. Nous avons remarqué dans plusieurs marais salants des pluviomètres qui indiquent aux ouvriers la quantité d'eau atmosphérique tombée dans les pièces de la saline. Des vannes, disposées d'une manière particulière, permettent de décanter une partie de cette eau, qui, en raison de sa faible densité, surnage celle des cristallisoirs et pourrait arrêter ou compromettre la production du sel.

Dans une saline de la Provence existent des cubes creux en bois doublés de plomb à l'intérieur et destinés à faire connaître le travail du marais. Ces indicateurs ne peuvent être que des témoins infidèles, attendu que le mouvement évaporatoire varie avec la concentration des eaux. En outre, au moment où le niveau s'abaisse au-dessous des bords du vase, l'air ne peut agir sur le liquide des appareils pour en activer l'évaporation, comme il le fait sur la large surface du marais. De plus, les bords de ces caisses, en s'échauffant, cèdent leur calorique à l'eau qu'ils emprisonnent et rendent le travail évaporatoire différent de celui exécuté sur la saline.

En résumant ce que nous avons dit ci-dessus, on reconnaît que la disposition générale des marais salants du Midi se rapproche de celle des marais de l'Ouest. Dans les uns et les autres, l'eau de la mer, amenée dans un réservoir, s'y épure et s'évapore ensuite en parcourant avec lenteur une série de bassins. Mais, ici, on remarque des différences. Dans l'Ouest, le liquide ne passe d'un système de bassins dans un autre que pour remplacer celui qui s'est évaporé. Dans le Midi, au contraire, il ne change de système de bassin qu'après être tombé dans un puits, d'où on le retire à l'aide d'une roue à tympans. L'eau se trouve ainsi livrée à un mouvement continuel, sa surface se renouvelle sans cesse et l'évaporation s'accroît considérablement.

Sous le rapport de la récolte, le procédé du Midi diffère essentiellement de celui de l'Ouest ; car, sur les bords de l'Océan, on recueille le sel presque tous les jours, tandis que, sur les côtes de la Méditerranée, on le récolte deux ou trois fois au plus, à chaque campagne. Les produits sont aussi différents ; dans l'Ouest, le sel est plus ou moins gris, en petits cristaux de 1 à 3 millimètres. Dans le Midi, il est en masse fortement agrégée et formée de cristaux généralement blancs et volumineux. Au surplus, le sel préparé sur les côtes de l'Océan est généralement moins pur que celui obtenu sur le littoral de la Méditerranée.

L'industrie ne se borne pas aujourd'hui à extraire le chlorure de sodium des marais salants, d'autres produits importants sont retirés de plusieurs exploitations salicoles du Midi. Il est plus que probable que les marais de l'Ouest pourraient fournir des composés semblables. Il ne manque, pour réaliser ce progrès, que l'initiative de quelques intelligents capitalistes. Entrons dans quelques détails sur ce sujet.

EXPLOITATION DES EAUX-MÈRES DES MARAIS SALANTS.

Pour saisir le secret de ces exploitations, il est nécessaire de signaler la nature des sels que les eaux-mères renferment :

	Eaux-mères des salines de l'Ouest.	Eaux-mères des salines du Midi.
Chlorures alcalins	1.00	1.00
Chlorure de magnésium	1.18	3.60
Sulfate de magnésie	0.95	0.43

Supposons qu'une certaine quantité d'eau-mère marquant 30 degrés à l'aréomètre soit abandonnée dans une aire à l'évaporation, après l'extraction du sel marin. A mesure qu'elle se concentrera, elle déposera du chlorure de sodium pendant le jour et du sulfate de magnésie pendant la nuit ; le premier sera l'effet de l'évaporation, le second du refroidissement.

Lorsque le liquide sera assez concentré pour marquer 34 degrés, il fournira un sel double de potasse et de magnésie $KO,SO^3,MgO,SO^3 + 6HO$; lorsqu'il sera à 36 degrés, il abandonnera, surtout pendant la nuit, un chlorure double de potassium et de magnésium $KCl,MgCl$ enfin, lorsqu'il marquera 40 degrés, il ne contiendra plus que du chlorure de magnésium. De 30 à 34 degrés, les eaux peuvent donc fournir successivement du sel marin et du sulfate de magnésie ; de 34 à 36 degrés, du sulfate double de magnésie et de potasse ; de 36 à 40 degrés, un chlorure double de potassium et de magnésium.

Ainsi, lorsque les eaux des marais salants sont arrivées à 30 degrés et que le sel en a été extrait, on les amène sur des tables nouvelles où elles déposent du sulfate de magnésie mêlé à du sel marin, on recueille le mélange et l'on s'en sert pour produire du sulfate de soude. Pour cela, on fait une dissolution concentrée qu'on abandonne pendant l'hiver sur les tables ou cristallisoirs de la saline. La réaction du chlorure de sodium sur le sulfate de magnésie, qui commence déjà à 6 ou 7 degrés au-dessus de zéro, donne naissance, à une basse température, à un dépôt abondant de sulfate de soude et à une eau-mère chargée de chlorure de magnésium. Un autre moyen pour isoler ce sel important consiste à conduire les eaux-mères des marais salants dans de vastes réservoirs assez profonds pour que les eaux pluviales les affaiblissent le moins possible ; ces réservoirs communiquent avec les pièces maîtresses dans lesquelles on fait écouler les eaux-mères pendant l'hiver, en ayant soin qu'elles n'y occupent qu'une épaisseur de quelques décimètres, afin qu'elles se mettent plus facilement en équilibre de température avec l'atmosphère. La cristallisation commence à devenir abondante quand les eaux marquent de 26 à 27 degrés et que la température ne dépasse pas 3 à 4 degrés au-dessous de zéro.

En employant à cette exploitation 20,000 hectares de marais salants, on retirera facilement 60 millions de kilogrammes de sulfate de soude, quantité suffisante pour fabriquer toute la soude dont la France a besoin. Voilà un produit qui, obtenu dans les salines de l'Ouest, permettrait à notre pays de diminuer de moitié l'importation du soufre, dont le chiffre tomberait de 23 millions de kilogrammes à 10 millions. Ce serait évidemment une grande économie à réaliser au profit de la France.

Les eaux-mères, après avoir fourni du sel marin dans les pièce maîtresses, puis du sulfate de magnésie, sont évaporées de nouveau par la chaleur solaire. Elles laissent cristalliser alors un mélange de sulfate de potasse et de magnésie (*sel mixte*). Une saline de 200 hectares a livré 200,000 kilogrammes de sel double, représentant 90,000 kilogrammes de sulfate de potasse pur. Ce sel double est acheté par les Anglais, qui s'en servent pour préparer du carbonate de magnésie et du sulfate de potasse, le premier employé dans la pharmacie, le second dans la fabrication du verre fin. On peut aussi l'utiliser pour obtenir de l'alun en le mêlant à du sulfate d'alumine, ou pour la fabrication du carbonate de potasse, en suivant une méthode analogue à celle que l'on emploie pour fabriquer la soude artificielle avec le sulfate de soude.

Les eaux-mères marquant 36 degrés à l'aréomètre, soumises à une nouvelle évaporation, laissent déposer un chlorure double de magnésium et de potassium. Ce sel, redissous dans l'eau, se dédouble pendant l'évaporation en chlorure de magnésium, qui reste dans les eaux-

mères, et en chlorure de potassium, qui peut être employé pour la préparation du salpêtre. Quant au chlorure de magnésium, en le soumettant à l'action de la chaleur, on peut en extraire de l'acide chlorhydrique. Une saline de 200 hectares, qui fournit 20 millions de kilogrammes de sel marin, en évaporant 800,000 mètres cubes d'eau, peut livrer 180,000 kilogrammes de sulfate de potasse pur. La potasse que la France consomme à l'état de divers sels, évaluée en sulfate de potasse, atteint le chiffre de 5 millions de kilogrammes environ. Pour obtenir cette quantité de potasse, il suffirait donc de consacrer à l'évaporation de l'eau de mer 5 à 6 000 hectares au plus. Dans la Camargue, l'extraction des sels contenus dans les eaux-mères des marais salants s'opère à la faveur d'un refroidissement artificiel.

D'après ce que nous venons de dire, on comprend qu'on pourrait appliquer à l'exploitation des eaux-mères des marais de l'Ouest les magnifiques procédés dont l'industrie est redevable à la chimie et qui sont suivis dans quelques établissements salicoles de la Méditerranée.

D'après les renseignements qui nous ont été donnés avec une affectueuse obligeance par M. Couture, chimiste employé à la saline de Berre, les eaux-mères du marais non utilisées pour l'obtention des produits chimiques sont conservées dans de grands bassins et mises en service les années suivantes. D'autres, évaporées à siccité, livrent un résidu salin propre à la préparation de bains stimulants et antiscrofuleux. Suivant M. Cartier, ingénieur de la Compagnie des salines du Midi, les eaux-mères concentrées jusqu'à 38 degrés donnent un mélange de sulfate de potasse, de sulfate de magnésie, de chlorures de sodium et de magnésium, appelé sel d'été ou engrais alcalin brut. Ce produit, séparé des eaux-mères qui l'ont déposé et de l'excès de chlorure de magnésium qui l'imprègne, se vend 6 francs les 100 kilogrammes, pris en gare de Berre. D'après M. Cartier, qui a publié un mémoire intéressant sur ses applications, cet engrais, comme ceux de Prusse, avec lesquels il a la plus grande analogie, renferme des éléments minéraux utiles à un grand nombre de plantes. Pour éviter les effets du chlorure de magnésium qu'il renferme, cet ingénieur conseille de l'employer mêlé à des engrais azotés fermentescibles. Le chlorure de magnésium se transforme alors, en présence des phosphates alcalins et des sels ammoniacaux, en phosphate ammoniaco-magnésien, amendement des plus énergiques, associé au sulfate double de potasse et de magnésie.

Les salines du Midi livrent encore à l'agriculture un engrais alcalin dans lequel les trois bases, potasse, soude, magnésie, existent à l'état de sulfates. Pour préparer ce produit, on traite, dans des fours, le sel alcalin brut par de l'acide sulfurique. Après calcination et dégagement d'acide chlorhydrique, il reste un composé d'un blanc mat que l'on pulvérise sous des meules verticales. Au dire de M. Cartier, cet engrais est plus riche que les sels de potasse de Stassfurt et peut être utilement employé partout où le sol, épuisé de matières salines, sera reconnu assez riche en azote et phosphates alcalins. Lss terrains longtemps plantés en arbres ou vignes, ceux successivement cultivés en luzerne, tabac, pommes de terre et betteraves, peuvent être dans ce cas.

L'engrais alcalin sulfatisé réunit, en un mot, toutes les conditions voulues pour constituer un bon dispensateur d'alcalis dans les sols qui en sont dépourvus. Ce produit se vend 15 francs les 100 kilogrammes en gare de Berre.

Analyse des sels.

Ayant à titrer dans le sel marin les principes divers qu'il renferme, nous avons préludé à cette étude par des recherches sur la valeur des moyens employés pour isoler la chaux, la magnésie, l'humidité et le chlore.

Chlore. — La détermination du chlore est la partie la plus importante de l'analyse. En l'effectuant d'une manière précise, on connaît, à très-peu de chose près, la valeur ou le prix du chlorure de sodium, attendu que le chlorure de magnésium qui s'y trouve mêlé dans des proportions dépassant très-rarement 1 pour 100, ne change pas ses qualités conservatrices, ainsi que nos expériences le démontrent.

Nous ajouterons que si la présence du sel magnésien à faible dose lui communique une très-légère saveur âcre, que les palais exercés peuvent seuls apprécier, les minimes propor-

tions de ce produit contenues dans les sels du commerce ne changent pas d'une manière notable leurs propriétés hygrométriques.

Nous examinerons plus tard les caractères du chlorure de magnésium et son influence sur la conservation du poisson.

Chacun connaît les difficultés que présente le titrage du chlore par les procédés ordinaires. La précipitation de ce métalloïde à l'aide de l'azotate d'argent seul réclame beaucoup de temps et d'habitude. La manœuvre des liqueurs titrées d'argent, d'après les indications de Gay-Lussac, demande de l'habileté et une véritable aptitude.

Nous avons préféré nous servir d'un moyen dont la première idée revient à M. le docteur Mohr et que nous employons à l'École de Rochefort depuis douze ans. Ce procédé, que nous avons mis en usage pour faire huit à neuf cents analyses chlorométriques d'eaux de diverses localités (Rochefort, la Tremblade, Agde, Berre, Salon, Hyères, le Croisic, Bourgneuf, Noirmoutiers....., etc.), nous a permis de procéder à un grand nombre d'essais sur la nappe artésienne captée à Rochefort et d'apprécier ses variations de salure, depuis la surface du sol jusqu'à 857 mètres de profondeur.

Le titrage chlorométrique repose sur ce fait, que, dans une dissolution neutre renfermant des chlorures et du chromate de potasse, l'azotate d'argent ne forme de précipité rouge de chromate d'argent qu'après la complète précipitation du chlore. Les liqueurs normales sont : 1° une dissolution d'azotate d'argent préparée avec 14^{gr}.529 d'azotate d'argent pur, fondu avec précaution, et la quantité d'eau suffisante pour obtenir un volume de 1,000 centimètres cubes ; 2° une solution normale de sel pur et décrépité obtenue avec 5 grammes de chlorure et le volume d'eau nécessaire pour 1,000 centimètres ; 3° une dissolution de 30 grammes de chromate neutre de potasse dans 300 grammes d'eau ; 4° une burette de 50 grammes au moins de capacité, semblable à celle des essais alcalimétriques, présentant 100 divisions, dont chacune correspond à 0^{gr}.50 de la liqueur d'argent.

Veut-on faire l'analyse d'un sel, apprécier la quantité de chlorure qu'il renferme, on pèse, à l'aide d'un bon trébuchet, 5 grammes ou 1 gramme du produit à examiner ; on dissout le sel dans de l'eau distillée ou de l'eau de pluie, de manière à ce que la dissolution occupe dans un ballon ou dans une éprouvette le volume de 1,000 grammes ou de 200 grammes, volume indiqué par une ligne placée sur la paroi des récipients. La solution étant parfaitement opérée, on prend avec une pipette 50 grammes de la liqueur agitée convenablement, on lave l'instrument avec un égal volume d'eau distillée et on met le tout dans un verre à expérience. La solution étant colorée par 10 gouttes de la liqueur au chromate de potasse, on verse la solution de nitrate d'argent (disposée dans la burette de manière à ce que la convexité du ménisque affleure le 0 de l'instrument) jusqu'à ce que le précipité formé passe de la couleur jaune à la couleur jaune rougeâtre noisette. On a soin d'agiter à chaque affusion, avec une baguette de verre, de manière à mêler convenablement le tout. Une fois la couleur limite obtenue, il ne s'agit plus que de lire sur les parois de la burette la division correspondante à la convexité du ménisque liquide pour connaître la richesse du sel en chlorure.

La burette marquant 100 divisions et chaque division correspondant à 0^{gr}.0025 de chlorure de sodium, il est évident que, s'il faut 80 divisions de la liqueur d'argent, les 0^{gr}.250 d'azotate employé répondront à 0^{gr}.200 de chlorure de sodium. S'il avait fallu 98 divisions de la solution d'argent, le sel examiné renfermerait 0^{gr}.245 et serait au titre de 98 pour 100 de chlorure.

En procédant à deux essais consécutifs et prenant la moyenne des chiffres obtenus, on peut ainsi déterminer très-facilement à 1 pour 100 près la richesse d'un sel.

D'après ce que nous venons de dire, il est facile de comprendre qu'une liqueur d'argent préparée avec 14^{gr}.529 d'azotate précipite complétement une solution de chlorure de sodium qui contient 5 grammes de ce sel, ou, si l'on aime mieux, une liqueur renfermant 3^{gr}.0341 de chlore. En d'autres termes, 1 gramme de la dissolution d'azotate correspond à 0^{gr}.005 de chlorure de sodium ou 0^{gr}.00341 de chlore.

Si l'on veut donner encore plus de précision à l'essai que nous venons d'indiquer, on verse la dissolution d'argent dans celle de sel marin jusqu'à ce que le précipité rouge devienne persistant, et, avec quelques gouttes de la liqueur normale au chlorure de sodium, on re-

cherche le point où cette coloration disparaît de nouveau. La solution du problème est alors marquée par les termes suivants : le nombre de centimètres de dissolution d'argent employés, diminué du nombre de centimètres de la liqueur normale de chlorure nécessaires pour faire disparaître la couleur rouge, représente la quantité de chlore cherchée.

Au lieu d'avoir recours à cette correction, on peut, dans les titrages en grand ou essais commerciaux, faire usage d'une solution d'argent plus concentrée que celle dont nous avons indiqué plus haut la composition, c'est-à-dire 14^{gr}.700 au lieu de 14^{gr}.529. Cette faible proportion de sel en plus est utilisée pour déterminer la coloration jaune rougeâtre qui sert de point de repère et annonce la fin de l'analyse.

Ce procédé se recommande par son exactitude et sa simplicité. Facile à mettre en usage, il nous paraît devoir subir de nombreuses applications. Dans un mémoire présenté à l'Académie des sciences et relatif à la salure de la mer sous diverses latitudes, nous l'avons signalé comme pouvant être employé par les personnes les plus étrangères aux manipulations chimiques. Les indications que ce moyen peut fournir sur la salure de la mer, et, par suite, sur la position des courants, le voisinage des hauts-fonds et des bas-fonds, nous paraissent destinés à rendre des services à la navigation.

Son emploi présente encore de l'importance au point de vue de l'agriculture, de la pisciculture, de la médication maritime et du choix des stations balnéaires. Nous avons appliqué le titrage chlorométrique à l'analyse des eaux qui baignent les plages de Royan, la Tremblade et Fouras. La pratique médicale utilisera ces renseignements.

L'administration des douanes pourrait certainement employer notre procédé. A part un déchet de 3 pour 100 admis pour les sels du Midi et 5 pour 100 pour les sels de l'Ouest, l'impôt frappe de la même manière les divers sels français. En dehors de cette tolérance, il porte souvent sur l'humidité contenue dans ces produits. Ainsi, plusieurs sels de la Méditerranée renferment jusqu'à 6 pour 100 d'eau et payent au fisc une redevance de 3 pour 100 en trop. D'autres, comme ceux de l'Ouest, contenant 10, 12 et même 14 pour 100 d'humidité, ne supportent qu'un déchet de 5 pour 100 et payent à l'administration 5, 7 et 9 pour 100 d'impôt immérité ou non justifié.

Il serait donc juste, rationnel, d'imposer le chlorure de sodium et non l'eau des sels.

L'essai que nous proposons pour ces produits est simple et facile. Il devrait être suivi par l'administration des douanes, dont les employés pourraient en quelques minutes titrer, à 1 pour 100 près, le chlorure des sels, en prenant la moyenne de deux expériences.

Il est probable que les produits de l'Ouest, si difficiles à placer, seront choisis pour la consommation et surtout pour les grandes pêcheries maritimes, quand les négociants ou acheteurs, connaissant leur titre réel et leur richesse en chlorure, ne seront plus exposés à payer de l'humidité pour du sel.

Nous désirons que M. le ministre de l'agriculture et du commerce, dont la sollicitude est éveillée par les nombreuses et incessantes pétitions des représentants de l'industrie salicole, fasse appliquer ce procédé.

Humidité. — La détermination du chlore étant opérée, nous avons connu la quantité d'eau contenue dans les sels en les pulvérisant avec soin et les chauffant à l'étuve de Gay-Lussac, température de 100 degrés, jusqu'à cessation de perte de poids. Les pesées étaient faites à l'aide d'une balance oscillant à 1 demi-milligramme près.

Matières étrangères insolubles. — Les matières étrangères insolubles dans l'eau ont été déterminées en traitant 50 grammes de sel non desséché par 1,000 grammes d'eau distillée et jetant le tout sur un filtre pesé d'avance. L'augmentation de poids de ce dernier a suffi pour nous faire connaître la proportion des produits insolubles contenus dans les sels.

Acide sulfurique, chaux, magnésie. — Leur analyse a été faite par les procédés ordinaires. 200 grammes de la liqueur filtrée, additionnés de quelques gouttes d'acide azotique et de chlorure barytique, ont livré un dépôt dont le poids indiquait la quantité d'acide sulfurique contenue dans le chlorure analysé.

Un même volume de la solution préparée ci-dessus, traité par l'hydrochlorate d'ammo-

niaque, l'oxalate d'ammoniaque et en dernier lieu par le phosphate de soude, a fourni la chaux et la magnésie des sels mis en expérience.

Le poids de la magnésie nous a fourni les éléments d'un calcul très-simple, destiné à faire connaître les quantités de chlorure de magnésium et de sulfate de magnésie.

Le dosage du chlorure de magnésium se fait à l'aide de l'alcool. L'emploi de l'alcool absolu est indispensable pour cet essai. Nous avons reconnu dans diverses expériences qu'en se servant de l'alcool à 85 degrés centésimaux, le sulfate de magnésie, s'il en existe dans le sel, se transforme au contact du chlorure de sodium en sulfate de soude et en chlorure de magnésium. On pourrait donc croire à l'existence de ce composé dans des sels qui n'en renferment aucune trace.

Ces incertitudes disparaissent avec l'alcool absolu. En mêlant du sel pur à du chlorure de magnésium et du sulfate de magnésie, attaquant le mélange par l'alcool anhydre, nous n'avons obtenu que le chlorure de magnésium employé.

La recherche du chlorure de calcium, dans les sels gemme et marin, nous a fait rencontrer une combinaison de chlorure de sodium et de calcium que l'on peut isoler en concentrant jusqu'à cristallisation un mélange de ces deux produits. Cette nouvelle combinaison nous a rappelé un sel double, chlorure de sodium et de magnésium, découvert par M. Poggiale, et dont la formule répond à $(MgCl)^2NaCl, 2HO$.

Les sels destinés à nos analyses et demandés à l'administration du port de Rochefort, le 30 octobre 1865, n'ont été mis à notre disposition qu'à partir du mois de mars 1866. Quelques-uns, malgré les soins de M. le commissaire aux subsistances, n'ont pu nous être livrés. Tel est le sel de Sicile, sel de Trapani, qui, au dire de MM. les officiers de la *Pandore*, est employé dans les grandes pêcheries de la Norvége. Parmi les échantillons analysés se trouvent les principaux sels de l'Ouest, de la Méditerranée et divers sels gemmes.

Ces spécimens nous ont été envoyés comme étant d'une origine parfaitement authentique, préparés durant l'année 1865 et semblables à ceux du commerce. Nous ajouterons que M. le commissaire de Beaucorps a déployé la plus grande activité pour nous procurer les sels destinés aux expériences ordonnées par M. le ministre de la marine.

SEL DE LA TREMBLADE.

Ce sel, d'un blanc grisâtre, est en cubes ou trémies de 2 à 5 millimètres de diamètre. Son odeur, sensiblement aromatique, rappelle celle de la violette. Il renferme $0^{gr}.440$ pour 100 de matières étrangères formées de sable argileux, d'oxyde de fer, de carbonate et de sulfate de chaux.

Sa composition est la suivante :

Matières étrangères	$0^{gr}.440$
Eau	$8^{gr}.541$
Chlorure de sodium	$88^{gr}.650$
— de magnésium	$0^{gr}.955$
Sulfate de chaux	$1^{gr}.050$
— de magnésie	$0^{gr}.354$
Perte	$0^{gr}.010$
	$100^{gr}.000$

La composition de ce sel, comme celle des autres produits de l'Océan et de la Méditerranée, varie suivant son degré de siccité et les diverses circonstances qui ont présidé à son extraction.

Il suffit de jeter un coup d'œil sur les analyses citées dans les ouvrages de chimie pour s'en convaincre. Ainsi Payen et Berthier signalent 7^{gr} 50 pour 100 d'eau dans le sel vieux du Croisic, tandis que des analyses exécutées à la manufacture de tabacs de Nantes constatent jusqu'à 14 et 15 pour 100 d'humidité dans ceux de Noirmoutiers. Des observations semblables peuvent être faites sur les sels du Midi. Ceux de Berre ont été trouvés anhydres par MM. Dumas et Payen. De notre côté, nous avons dosé jusqu'à $7^{gr}.290$ pour 100 d'humidité dans des sels de la même localité, d'une origine très-authentique. Le chlorure de la Trem-

blade, de la récolte de 1865, envoyé par l'administration de la marine, renfermait 8gr.541 d'eau, alors qu'un chlorure de 1864, que nous avions recueilli sur les bosses, ne contenait que 7gr.860 d'humidité et 0gr.328 de chlorure de magnésium.

D'après des renseignements mis à notre disposition par M. Vandem, chargé du service des douanes à la Tremblade, l'étendue des marais salants serait de 173 hectares. Leur exploitation a fourni 19,170 tonnes de sel, de l'année 1860 à l'année 1865. La moyenne de la production durant ce laps de temps ne dépasse pas 3,195 tonnes.

Les récoltes de 1866 et 1867 ont été insignifiantes. Le temps, constamment pluvieux durant une partie des mois de juillet et d'août, a paralysé l'industrie salicole des rives de la Seudre. Le découragement des sauniers est aussi pour quelque chose dans le faible rendement des marais. Les prix rémunérateurs du sel les détournent de leurs travaux traditionnels. Possesseurs des bosses qui longent les marais salants, ils délaissent l'exploitation salicole pour la culture des céréales et des légumineuses, dont la végétation est plantureuse sur les dunes des marais.

Au commencement du mois de juillet 1867, malgré une série de beau temps, aucune saline n'était préparée dans les cantons de la Tremblade, du Brouage, de Marennes et de Chatresac. A la Tremblade, les tables, les aires et les conches n'étaient pas nettoyées à la date du 5 juillet. Des amas de vase existaient dans les aires. Les sauniers, occupés à recueillir le blé de leurs bosses, ne songeaient pas encore à mettre en état leurs marais.

Ce n'est qu'à partir des 8 et 10 juillet que les paludiers de Marennes et de la Tremblade ont commencé les travaux salicoles, bientôt interrompus par les pluies qui se sont prolongées de la mi-juillet à la mi-août.

En faisant la part des influences atmosphériques qui perturbent d'une manière si fâcheuse les exploitations de la Charente-Inférieure, on peut affirmer que l'industrie salicole est aujourd'hui si peu rémunératrice que les sauniers l'abandonnent pour se livrer à la culture des bosses dont les produits leur appartiennent, tandis qu'ils doivent les deux tiers de la récolte du sel au propriétaire. Celui-ci paye l'impôt et n'a d'autre perspective que d'assister à la ruine ou à l'abandon du marais.

SEL DE MARENNES.

Ce sel, livré à la marine comme ayant été préparé durant l'année 1865, était d'un blanc terne, un peu grisâtre, composé de cubes de 2 à 3 millimètres de diamètre et de trémies de 5 à 10 millimètres. Son odeur était douce, aromatique. En le traitant par l'eau, il a laissé un résidu composé d'argile, de sable, d'oxyde de fer et de sels terreux. Son analyse a fourni les résultats suivants :

Eau	8gr.470
Matières étrangères	0gr.350
Sulfate de chaux	1gr.260
Chlorure de magnésium	0gr.517
Sulfate de magnésie	0gr.381
Chlorure de sodium	89gr.012
Perte	0gr.010
	100gr.000

La composition du sel de Marennes, comme celle du sel de la Tremblade, est sujette à varier suivant son état de dessiccation et les différentes circonstances qui ont présidé à sa récolte.

SEL D'OLÉRON.

Ce produit, remis au commencement de l'année 1866, était composé de cubes et trémies de 5 millimètres de diamètre, d'un blanc sale, d'une odeur légèrement aromatique. Il renfermait :

Eau	6gr.682
Matières étrangères	0gr.240
Sulfate de chaux	1gr.140
Chlorure de magnésium	0gr.638
Sulfate de magnésie	0gr.216
Chlorure de sodium	91gr.076
Perte	0gr.008
	100gr.000

L'analyse du sel d'Oléron a fourni à M. Henry les résultats suivants :

Chlorure de sodium	96gr.40
Sulfate de magnésie	0gr.45
Chlorure de magnésium	0gr.20
Sulfate de chaux	1gr.95
Matières insolubles	1gr.00
	100gr.00

Il est évident, d'après cette indication, que M. Henry n'a pas tenu compte d'un élément important, c'est-à-dire de l'humidité.

SEL DE L'ILE DE RÉ.

Ce sel, livré par l'administration de la marine au milieu de l'année 1866, était grisâtre, sensiblement humide, légèrement aromatique, en cubes ou fragments de cubes de 1 à 4 millimètres de diamètre, renfermant 0gr.914 pour 100 de matières insolubles formées de sable gris rougeâtre, chaux sulfatée et carbonatée, oxyde de fer et traces de magnésie.

L'analyse a permis d'établir sa composition comme il suit :

Matières étrangères	0gr.914
Eau	9gr.425
Sulfate de chaux	1gr.110
— de magnésie	0gr.153
Chlorure de magnésium	0gr.498
— de calcium	0gr.069
— de sodium	87gr.831
	100gr.000

SEL DE NOIRMOUTIERS.

Ce sel était en cubes ou agglomérations de cubes grisâtres, d'une odeur marine douce ; il contenait 0gr.580 de matières insolubles dans lesquelles nous avons trouvé de l'argile, du sable ferrugineux et de faibles proportions de chaux et de magnésie. Sa composition était ainsi représentée :

Matières étrangères	0gr.580
Eau	7gr.700
Sulfate de chaux	0gr.700
— de magnésie	0gr.216
Chlorure de magnésium	0gr.617
— de sodium	90gr.177
Perte	0gr.010
	100gr.000

Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, les analyses des chimistes sur les sels des mêmes provenances présentent les différences les plus sensibles. Un sel de l'année 1865, originaire de Noirmoutiers, examiné dans la manufacture de tabacs de Nantes, renfermait 2gr.10 pour 100 de matières étrangères, 15 pour 100 d'eau et 82.90 pour 100 de chlorure de sodium. Il est difficile, comme on le voit, de trouver un écart plus considérable entre des produits d'un même pays, mais d'une fabrication et d'une nature incontestablement différentes.

Nous avons recueilli à Noirmoutiers un sel de l'année 1865, en beaux cubes de 3 à 4 millimètres de diamètre, d'un blanc tirant sur le gris, à peu près inodore et dont l'analyse démontre encore les singulières variations que présente la nature des produits de l'Ouest, suivant que leur dessiccation est plus ou moins avancée.

Ce sel renfermait :

Matières étrangères insolubles	0gr.310
Humidité	5gr.263
Sulfate de chaux	0gr.720
Chlorure de magnésium	0gr.099
— de sodium	93gr.608
	100gr.000

Nous devons à l'obligeance de M. le commissaire de l'inscription maritime, à Noirmoutiers, des renseignements sur l'exploitation salicole du pays.

L'étendue superficielle des marais salants est de 760 hectares, renfermant environ 18,000 œillets. La superficie des salines n'a pas varié depuis vingt ans. Leur valeur est aujourd'hui de 1,500 francs pour un hectare de marais de première classe, et de 1,200 francs pour un de deuxième classe. L'hectare de marais valait, il y a dix ans, 5,000 francs, et celui de deuxième classe, 4,000 francs.

Les terres avoisinant les tables salantes sont en pacages ou en céréales ; elles forment à peu près le tiers de la surface du marais ; leur location aux paludiers est moins élevée que celle des champs ordinaires. Cet avantage a pour but d'attacher le saunier au marais. Plus heureux que lui, l'ouvrier de la Seudre ne doit au propriétaire aucune redevance pour les bosses.

Le salin de Noirmoutiers produit annuellement 18,000 tonnes de sel représentant 24 tonneaux à l'hectare. Le prix variait autrefois de 15 à 18 francs, suivant la qualité. Les oscillations de la récolte sont de 12 à 36 tonneaux par hectare, limites extrêmes, maxima et minima, suivant les conditions atmosphériques. Un hectare de marais renferme 15 ares en tables salantes ou œillets, 40 ares en appartements intérieurs et 45 ares en appartements extérieurs ou branches.

Depuis vingt ans, la fabrication du sel s'est améliorée à Noirmoutiers. Le produit est plus beau, plus pur qu'il n'était autrefois. Les sauniers ont acquis une grande légèreté de main, et l'on ne peut reprocher au sel ordinaire que son humidité, provenant du mode d'égouttage et d'une dessiccation imparfaite, sous un ciel souvent brumeux et inclément.

Les prix de vente étaient, il y a quelque temps, de $0^{fr}.66$ les 100 kilogrammes pour les sels ordinaires pris sur les marais, et de $0^{fr}.90$ pour ceux reçus sous vergues. Les sels blancs revenaient sur le marais à $0^{fr}.75$ les 100 kilogrammes, et à 1 franc sous vergues. Le transport du marais au navire s'effectue à dos d'âne. Les prix du chargement, mesurage, etc., sont de $0^{fr}.30$ par 100 kilogrammes.

SEL DE BOURGNEUF.

Ce sel, en cubes ou fragments de cubes de 2 à 4 millimètres, d'un blanc grisâtre, inodore, de la récolte de 1865, présentait la composition suivante :

Matières étrangères insolubles...	$0^{gr}.421$
Humidité..........................	$6^{gr}.836$
Sulfate de chaux................	$1^{gr}.119$
— de magnésie............	$0^{gr}.066$
Chlorure de magnésium.........	$0^{gr}.859$
— de sodium............	$90^{gr}.699$
	$100^{gr}.000$

A notre arrivée à Bourgneuf, le 9 août, quelques pyramides de sel éparses çà et là dans le marais faisaient supposer que les paludiers, occupés de la culture de leurs bosses, n'avaient pas utilisé autant qu'ils auraient pu le faire les journées favorables au salinage qui s'étaient écoulées de la mi-juin à la mi-juillet. Privés de terrains propres à la culture, les sauniers du Croisic et de Guérande n'avaient pas laissé perdre ce beau temps pour leurs exploitations. Aussi le sel recueilli sur la rive droite de la Loire était-il relativement beaucoup plus considérable que dans les marais de Bourgneuf. Dans ce pays, comme sur les rives de la Seudre, à Noirmoutiers, au Croisic, l'industrie salicole est en souffrance ; chacun se plaint. Propriétaires et paludiers réclament l'impôt juste sur le sel, impôt proportionné au chlorure de sodium que la matière renferme. Tous demandent des voies de communication pour l'écoulement de leurs produits.

Le terrain de Bourgneuf, formé d'un sol argilo-siliceux, d'origine marine, est bien supérieur par sa nature et ses qualités à celui de Guérande ou du Croisic. Sur les bords du canal, des terres cultivées avec beaucoup d'intelligence fournissent de magnifiques récoltes de blé ; il serait donc facile, dans le cas où l'industrie salicole languirait encore, de transformer les marais salants en prairies, terres arables, si l'on ne voulait pas créer à leur place des viviers à

poisson ou des claires à huîtres. Ces dernières pourraient être alimentées par les produits obtenus dans des viviers disposés le long de la baie de Bourgneuf. Les eaux du littoral, mêlées aux eaux douces de la Loire, nous paraissent très-favorables à l'ostréiculture. Les huîtres ont de tout temps prospéré dans l'anse de Bourgneuf, et l'on voit encore aujourd'hui, encastrés dans les parois du canal, des bancs de coquilles de plus d'un mètre de puissance.

SEL DU CROISIC.

Le sel du Croisic qui m'a été remis par M. le commissaire aux subsistances était de la récolte de 1865. Ce produit, d'une odeur faible, en fragments de 5 à 6 millimètres, était formé de cubes constituant par leur réunion des gradins entiers ou demi-brisés.

Ce sel présentait la composition suivante :

Matières étrangères et perte	1gr.042
Humidité	8gr.300
Sulfate de chaux	0gr.820
— de magnésie	0gr.096
Chlorure de magnésium	0gr.635
— de sodium	89gr.087
Perte	0gr.020
	100gr.000

Nous avons rapporté du Croisic un échantillon de sel dont l'analyse a fourni les résultats suivants. Ce chlorure, recueilli en 1865, était en cubes ou en fragments de cubes grisâtres ; il contenait :

Matières insolubles	1gr.020
Humidité	5gr.053
Sulfate de chaux	1gr.598
Chlorure de magnésium	0gr.687
Perte	0gr.012
Chlorure de sodium	91gr.630
	100gr.000

L'administration de la marine ayant mis à notre disposition des sels de Saint-Ubes (Portugal), de Cadix, Figueras (côtes de la Méditerranée, Espagne), de Cette, Berre, Rassuen, Hyères, ainsi que divers échantillons de sels gemmes, nous avons dû analyser ces produits destinés, comme ceux de l'Ouest, à des expériences comparatives sur la conservation du poisson.

SEL DE SAINT-UBES.

Le sel de Saint-Ubes est blanchâtre, légèrement transparent, en gros fragments ou trémies de 2 à 20 millimètres de diamètre, d'une odeur légèrement aromatique ; il renferme des traces de matières insolubles formées de silice, oxyde de fer, chaux et magnésie ; il contient :

Matières insolubles	0gr.070
Humidité	5gr.932
Sulfate de chaux	0gr.980
— de magnésie	0gr.265
Chlorure de calcium	traces.
— de magnésium	0gr.600
— de sodium	92gr.153
	100gr.000

Berthier a trouvé les produits suivants dans les sels de Saint-Ubes de première, de deuxième et de troisième qualité :

	1re qualité.	2e qualité.	3e qualité.
Matières insolubles	0.2	0.20	0.20
Humidité	2.45	3.60	8.36
Sulfate de chaux	0.56	0.81	3.57
— de magnésie	1.59	6.20	7.27
Chlorure de magnésium	0	0	0
— de sodium	95.30	89.19	80.60
	100.00	100.00	100.00

SEL DE CADIX.

Le sel de Cadix se présente sous la forme de cubes ou de trémies de 2 à 10 millimètres de diamètre, d'un beau blanc et d'une odeur peu développée. Il contient des proportions insignifiantes de matières insolubles, composées de silice, alumine, chaux, magnésie, oxyde de fer. Ce sel renferme :

Matières insolubles	0gr.060
Eau	5gr.180
Sulfate de chaux	0gr.630
— de magnésie	0gr.213
Chlorure de magnésium	0gr.327
— de sodium	93gr.585
Perte	0gr.005
	100gr.000

SEL DE FIGUERAS (CATALOGNE).

Le sel de Figueras est en fragments irréguliers, brisés, atteignant jusqu'à 2 et 3 centimètres de diamètre, d'un blanc sale et d'une odeur presque nulle ; il contient :

Matières insolubles	0gr.120
Humidité	2gr.070
Sulfate de chaux	0gr.650
— de magnésie	0gr.247
Chlorure de sodium	96gr.664
— de magnésium	0gr.234
Perte	0gr.015
	100gr.000

Une analyse du sel de Figueras, faite par Berthier, a donné les résultats suivants :

Matières insolubles	0gr.095
Humidité	4gr.200
Sulfate de chaux	0gr.333
— de magnésie	3gr.536
Chlorure de magnésium	0gr.700
— de sodium	91gr.136
	100gr.000

SEL D'AGDE.

Nos analyses ont porté sur un sel recueilli à la saline du Bagnasse, alimentée par l'eau de l'étang de Thau. Ce produit, en beaux fragments blanchâtres, plus ou moins brisés, était formé de grosses trémies de 10 à 15 millimètres provenant de l'agglomération de cubes d'un blanc laiteux. Ce sel, de la récolte de 1865, contenait :

Matières étrangères insolubles	0gr.048
Humidité	3gr.236
Sulfate de chaux	0gr.629
— de magnésie	0gr.153
Chlorure de magnésium	0gr.258
— de sodium	95gr.676
	100gr.000

C'est sur la saline du Bagnasse que M. Balard a fait des recherches qui feront époque dans la science et qui étaient relatives à l'extraction du sulfate de soude, des sels de potasse et de magnésie des eaux-mères des marais salants.

D'après les renseignements fournis par un employé de la saline du Bagnasse, l'exploitation donne, en moyenne, 15,000 tonnes de sel. En 1859, elle a produit 18,500 tonnes. L'étendue du marais paraît être de 200 hectares.

La saline de Luno appartient, comme celle du Bagnasse, au Crédit mobilier. Elle livre en moyenne 3,500 tonnes de sel.

SEL DE CETTE.

Ce sel, de la récolte de 1865, livré au commencement de l'année 1866, est d'un blanc mat, en fragments assez réguliers, un peu humides, constitués par des gradins plus ou moins brisés, au milieu desquels l'élément primitif ou cube est facile à distinguer. Son odeur est légèrement aromatique. Il contient une faible proportion de matières insolubles formées de silice, oxyde de fer, chaux, magnésie, carbonates et sulfates :

Humidité	6gr.030
Matières insolubles	0gr.100
Sulfate de chaux	1gr.020
Chlorure de sodium	92gr.840
Perte	0gr.010
	100gr.000

SEL DE BERRE.

Le sel de Berre, livré en 1866, était en morceaux grenus, irréguliers, blanchâtres, légèrement translucides, du volume de 4 à 16 millimètres. Son odeur était agréable et rappelait celle de la violette. Nous y avons trouvé :

Matières insolubles	0gr.070
Humidité	7gr.290
Sulfate de chaux	0gr.700
— de magnésie	0gr.837
Chlorure de magnésium	1gr.289
— de sodium	89gr.814
	100gr.000

Nos recherches ont été évidemment dirigées sur un sel dont la dessiccation laissait à désirer. Pelouze et Payen indiquent dans leurs ouvrages des analyses qui ne concordent pas avec celles que nous avons faites en 1866. Elles leur ont donné les résultats suivants :

	1831	1833
Chlorure de sodium	94gr.46	92gr.12
Sulfate de magnésie	2gr.64	0gr.44
Chlorure de magnésium	1gr.06	0
Sulfate de chaux	1gr.58	0gr.39
Matières insolubles	0gr.26	0gr.05
Eau hygroscopique	0	0
	100gr.00	100gr.00

Nous avons recueilli en 1867, sur les salines de Berre, un chlorure de première qualité, en beaux cristaux, d'un blanc laiteux, formant des trémies d'un volume considérable et d'une odeur légèrement aromatique. Soumis à l'analyse, ce sel a présenté la composition suivante :

Matières étrangères insolubles	0gr.062
Humidité	1gr.170
Sulfate de magnésie	0gr.144
— de chaux	1gr.013
Chlorure de magnésium	0gr.213
— de sodium	97gr.381
Perte	0gr.017
	100gr.000

Nous avons analysé un sel dit *de deuxième qualité*, destiné aux pêcheries. Ce produit, que nous avons rapporté de Berre, était en fragments brisés, d'un blanc légèrement grisâtre et d'une odeur faiblement aromatique ; il contenait :

Humidité	6gr.088
Matières insolubles	0gr.104
Sulfate de chaux	0gr.720
— de magnésie	0gr.339
Chlorure de magnésium	0gr.913
— de sodium	91gr.836
	100gr.000

Un autre sel de la même localité, desséché au soleil et pulvérisé, renfermait 99 pour 100 de chlorure de sodium. Ce produit était de l'année 1866.

Le salin de Berre appartient au Crédit mobilier ; il a fourni en :

1862	22,000	tonnes de sel.
1863	12,900	—
1864	24,000	—
1865	16,500	—
1866	15,700	—
TOTAL	91,100	tonnes de sel.
Moyenne	18,220	—

SEL DE RASSUEN.

Le sel de Rassuen remis par l'administration était en cubes ou fragments de trémies de 2 à 10 millimètres de grosseur, d'une odeur assez agréable. Nous y avons trouvé les principes suivants :

Matières étrangères insolubles	0gr.070
Humidité	5gr.280
Sulfate de chaux	1gr.550
Chlorure de magnésium	0gr.818
— de sodium	92gr.271
Perte	0gr.011
	100gr.000

L'eau de l'étang de Lavalduc alimente la saline de Rassuen. Une fabrique de produits chimiques est annexée à l'exploitation salicole.

SEL D'HYÈRES.

Ce sel est en fragments qui mesurent de 2 à 15 millimètres de diamètre, d'une couleur blanc grisâtre, d'une odeur douce et agréable. Il renferme des matières étrangères formées de silice, alumine, sulfate de chaux, carbonate de chaux, oxyde de fer et magnésie ; il a fourni à l'analyse :

Matières étrangères insolubles et perte	0gr.500
Sulfate de chaux	0gr.850
Chlorure de magnésium	0gr.745
Humidité	4gr.687
Chlorure de sodium	93gr.218
	100gr.000

L'analyse dont nous venons d'indiquer les résultats a été répétée sur deux échantillons de sel que nous avons recueillis au Pesquier (saline de MM. Gérard et Comp.).

Le premier, chlorure de belle qualité, obtenu en 1865, était en gros cristaux blanchâtres, formant des trémies irrégulièrement brisées, d'une odeur nulle. Sa composition est indiquée ci-dessous :

Matières étrangères insolubles	0gr.100
Humidité	1gr.838
Sulfate de chaux	0gr.732
— de magnésie	0gr.048
Chlorure de magnésium	0gr.148
— de sodium	97gr.124
Perte	0gr.010
	100gr.000

Le second échantillon, sel pour la pêche, préparé en 1866, composé de cubes ou fragments de cubes, irréguliers, blanchâtres, un peu humides, d'une odeur légèrement aromatique, a présenté la composition suivante :

Matières insolubles	$0^{gr}.120$
Humidité	$4^{gr}.203$
Sulfate de chaux	$0^{gr}.770$
— de magnésie	$0^{gr}.155$
Chlorure de magnésium	$0^{gr}.808$
— de sodium	$93^{gr}.944$
	$100^{gr}.000$

D'après M. Ricard, régisseur aux Vieux-Salins. l'exploitation livre au commerce de 18,000 à 20,000 tonnes de sel. Le Pesquier fournit une quantité à peu près égale de produits.

Sels gemmes.

Sur notre demande, l'administration de la marine nous a livré des sels gemmes dont nous avons comparé les caractères et les propriétés à ceux des sels de l'Ouest.

SEL DE VARANGEVILLE.

Le sel de Varangeville mis à notre disposition était un chlorure brut, n'ayant subi aucune purification; il était d'un blanc grisâtre, formé de cubes opaques de 1 à 3 millimètres de grosseur et de fragments amorphes, d'un brun noirâtre, de nature argileuse ou terreuse. Quelques-uns de ces fragments n'étaient autre chose que des débris de chlorure de sodium salis par des matières terreuses.

Ce sel renfermait :

Humidité	$0^{gr}.200$
Matières insolubles dans l'eau	$2^{gr}.740$
Sulfate de chaux	$3^{gr}.070$
Chlorure de calcium	$0^{gr}.048$
— de magnésium	$0^{gr}.093$
— de sodium	$93^{gr}.839$
Perte	$0^{gr}.010$
	$100^{gr}.000$

Des sels de Vic ont présenté à Berthier la composition indiquée ci-dessous :

	Demi-gris.	Gris.
Chlorure de sodium	$97^{gr}.80$	$90^{gr}.30$
— de magnésium	0	0
Sulfate de chaux	$0^{gr}.30$	$5^{gr}.00$
Argile	$1^{gr}.90$	$2^{gr}.00$
Sulfate de soude	0	$2^{gr}.00$
Eau	0	$0^{gr}.70$
	$100^{gr}.00$	$100^{gr}.00$

Le produit insoluble que nous avons observé dans le sel de Varangeville était un mélange de sulfate de chaux, silice, alumine, oxyde de fer, chaux et magnésie carbonatées.

SEL DE CARDONA (ESPAGNE).

Ce sel gemme, non purifié par des dissolutions, était en fragments anguleux, les uns blancs et translucides, les autres grisâtres, résistants, à clivage cubique; il était inodore et décrépitait sous l'influence de la chaleur. Traité par l'eau, il a laissé un résidu formé de silice, d'oxyde de fer et de traces de sels de chaux et de magnésie.

Il contenait :

Humidité	$0^{gr}.123$
Matières insolubles dans l'eau	$0^{gr}.850$
Sulfate de chaux	$0^{gr}.880$
Chlorure de calcium	$0^{gr}.138$
— de magnésium	$0^{gr}.138$
— de sodium	$97^{gr}.871$
	$100^{gr}.000$

SEL DE NORWICH (COMTÉ DE CHESTER, ANGLETERRE).

Le sel de Norwich, à l'état brut, était en cristaux irréguliers, durs, jaspés de gris, de jaune et de rouge, d'une odeur nulle et d'un clivage cubique. L'eau le dissolvait en grande partie. Le résidu, formé d'un sable ferrugineux et de carbonate de chaux, contenait en outre de faibles proportions de sulfate de chaux.

Nos recherches ont permis de lui assigner la composition suivante :

Humidité........................	0gr.199
Matières insolubles dans l'eau...	1gr.050
Sulfate de chaux...............	0gr.408
Chlorure de calcium............	0gr.130
— de magnésium.........	0gr.166
— de sodium............	98gr.047
	100gr.000

L'analyse que nous avons faite du sel de Norwich présente quelques différences avec celle exécutée par M. Henry. Ce chimiste a signalé dans ce produit 98gr.60 de chlorure de sodium, 0gr.10 de chlorure de magnésium, 1gr.20 de sulfate de chaux et 0gr.10 de matières insolubles.

Nos analyses, en démontrant la présence du chlorure de magnésium en quantité très-appréciable dans divers sels du Midi et de l'Ouest employés avec succès dans les pêcheries, nous portent à penser que ce produit n'exerce aucune influence, dans certaines limites du moins, sur leur mode d'action dans la conservation du poisson.

Les sauniers et les paludiers de l'Ouest pourraient élever la qualité et le titre de leurs produits en avançant la dessiccation des sels soit par l'emploi d'essoreuses à mailles fines, semblables à celles dont on fait usage dans les raffineries de sucre, soit par l'exposition au soleil du sel en couches peu épaisses, soit encore à l'aide d'appareils ou fours chauffés avec le chaume et les herbes du marais.

Le sel de l'île de Ré, titrant 88 pour 100 de chlorure de sodium, pourrait être amené, par la dessiccation, à renfermer jusqu'à 97 pour 100 de chlorure pur. Celui du Croisic, en perdant 8 pour 100 d'humidité, élèverait sa richesse en sel à 96 ou 97 pour 100.

Nous laissons à la pratique le soin d'accorder sa sanction à ces idées.

Influence du chlorure de magnésium sur la conservation du poisson.

Après avoir procédé à l'analyse des sels, nous avons étudié l'influence du chlorure de magnésium sur la conservation du poisson.

M. Rohart, vice-consul de France aux îles Loffoden, attribue à la présence du chlorure de magnésium le discrédit dont les sels de l'Ouest sont aujourd'hui frappés dans les grandes pêcheries maritimes. Il affirme que ces produits doivent au chlorure de magnésium des qualités fâcheuses. Suivant ce consul, la préférence accordée en Norwége aux sels de l'Italie, de l'Espagne et du Portugal sur les sels de France, est due au mode d'action de ces derniers, qui, dans l'opinion des pêcheurs, brûlent la morue.

D'après M. Rohart, lettre du 27 juillet 1865, le chlorure de magnésium, souvent trop prédominant dans la plupart des sels français, est la cause principale de l'altération dont se plaignent les saleurs, altération qu'il a pu constater *de visu*, et qui se produit à mesure que la dessiccation du poisson au contact de l'air approche de son terme.

Le vice-consul de France à Loffoden assure que le sel magnésien se décompose; le chlore provenant de cette décomposition réagit sur la matière animale, la désorganise au point de la rendre pulvérulente et la laisse recouverte extérieurement d'un dépôt blanchâtre, farineux, qui n'est autre chose que de la magnésie résultant de la réaction. L'effet est nul sur la rogue, toujours chargée d'un grand excès d'humidité qui s'oppose à la décomposition du chlorure de magnésium.

M. Rohart termine son rapport en disant que la différence de qualité existant entre les produits français tient moins aux modes de préparation et de séchage usités en Norwége qu'à la

pureté du sel employé. Il y aurait donc grand avantage à faire épurer plus complétement les sels français, en vue d'éliminer le chlorure de magnésium contenu en proportions très-variables dans les produits des marais salants.

Désirant apprécier à sa juste valeur l'opinion de M. Robart et suivre l'influence du chlorure de magnésium sur la conservation du poisson, nous avons demandé à M. le Préfet maritime du 4[me] arrondissement, l'autorisation de faire placer à bord de la *Pandore* des échantillons de sel d'origines diverses, les uns purs, les autres mêlés à des quantités variables de chlorure de magnésium. Ces sels devaient servir à préparer des morues pêchées à bord de la frégate commandant la station d'Islande. Notre demande ayant été accueillie par M. le vice-amiral Larrieu et par M. le Ministre de la marine, l'administration du port a expédié le 8 avril à Cherbourg 11 barils renfermant les sels destinés à nos expériences.

Les barils contenaient les produits suivants :

N° **1.** — Sel de Berre en cristaux grossièrement écrasés.	30	kilogrammes.
N° **2.** — Sel de Berre mêlé à 1/2 pour 100 de chlorure de magnésium...	30	—
N° **3.** — Sel de Berre mêlé à 1 pour 100 de chlorure de magnésium....	30	—
N° **4.** — Sel gemme de Varangeville brut.	30	—
N° **5.** — Sel gemme de Varangeville brut, mêlé à 2 pour 100 de chlorure de magnésium.	30	—
N° **6.** — Sel gemme de Varangeville brut, mêlé à 4 pour 100 de chlorure de magnésium	30	—
N° **7.** — Sel du Croisic	50	—
N° **8.** — Sel d'Oléron.	50	—
N° **9.** — Sel de la Tremblade.	50	—
N° **10.** — Sel de Marennes.	50	—
N° **11.** — Sel de Cette.	50	—

Nous avons laissé dans les magasins des subsistances plusieurs kilogrammes de chacun de ces sels destinés à servir de contrôle à nos épreuves et à permettre de nouvelles expériences dans le cas où elles seraient jugées nécessaires.

Les sels de Ré, Noirmoutiers, Hyères, Rassuen, Cadix, Figueras, Saint-Ubes, Cardona, Chester, n'étant pas encore parvenus à Rochefort le 7 avril 1866, n'ont pu servir à ces premières recherches.

Les 11 échantillons cités plus haut, placés sur la frégate la *Pandore*, ont été employés pour mettre en saumure 460 morues. 134 ont été salées à bord du *Cher*, sous la surveillance d'une commission désignée par M. le commandant de Bray. Les sels mis en usage provenaient de Berre et de Varangeville. La quantité employée s'est élevée à 161 kilog. 900 grammes. 326 morues préparées sur la *Pandore* ont exigé 246 kilog. 100 grammes de sels originaires de Cette, la Tremblade, Marennes, Oléron et le Croisic.

Les produits contenus dans les barils n[os] 1, 2, 3, formés de divers échantillons de sels de Berre associés à du chlorure de magnésium, ayant été mêlés à bord du *Cher*, le poisson mis en saumure sur ce navire a été préparé par le fait de ce mélange avec un sel renfermant en moyenne 1.70 pour 100 de chlorure de magnésium. Dans cette appréciation, nous tenons compte du composé magnésien signalé par l'analyse dans le sel normal.

Un mélange semblable a été opéré sur le sel de Varangeville placé dans les barils n[os] 4, 5, 6. La morue saumurée avec ce produit s'est donc trouvée aux prises avec un sel contenant 2 pour 100 de chlorure de magnésium.

Le poisson, préparé avec le plus grand soin à bord des navires de la station d'Islande, est parvenu à Rochefort à la fin du mois d'octobre 1866. Il était disposé dans 8 barils, dont 7 de 100 litres et 1 de 30 litres, portant les numéros des sels employés aux manipulations.

Le 29 octobre, M. le Préfet maritime ayant bien voulu mettre à notre disposition M. de Jonghe, pilote de la *Pandore*, nous avons pu, aidé de ce morutier habile, transformer une partie de la morue saumurée en morue sèche, produit qui, en raison de son importance commerciale, était celui sur lequel je désirais suivre l'action des sels.

En procédant à l'ouverture des barils, nous avons reconnu que le poisson préparé avec les chlorures de Cette et du Croisic avait perdu une partie de sa saumure. Nous avons aussi

constaté que la morue conservée avec le sel de Berre possédait une chair plus blanche, plus ferme que celle pénétrée des sels de Marennes, la Tremblade, Oléron et le Croisic.

Un liquide dont la transparence était troublée par des matières terreuses imprégnait la chair des morues salées avec les sels de l'Ouest. Voici, du reste, les caractères offerts par le poisson en saumure.

Barils nos 1 et 2. — Sel de Berre, contenant en moyenne 1gr.70 pour 100 de chlorure de magnésium. — Morue très-belle, blanche et ferme; poisson de première qualité pêché à bord du *Cher*.

Baril n° 3. — Sel gemme de Varangeville, renfermant en moyenne 2 pour 100 de chlorure de magnésium. — Poisson très-gros pêché à bord du *Cher*, par une latitude de 66°.38′ nord et une longitude de 25°.20′ ouest. Morue recouverte d'un liquide grisâtre, boueux et maculé de points bruns, provenant des matières étrangères contenues dans le sel brut qui nous avait été envoyé.

Baril n° 7. — Sel du Croisic, avec 0gr.635 pour 100 de chlorure de magnésium. — Poisson de choix magnifique, pêché à bord de la *Pandore*, dans le trajet de Gronefiord à Stukultfiord. Chair légèrement jaunâtre, sillons imprégnés d'un liquide trouble et un peu terreux. La coloration de la fibre musculaire a pu être déterminée à bord par le contact de l'air, après la sortie de la saumure contenue dans le baril.

Baril n° 8. — Sel d'Oléron, contenant 0gr.638 de chlorure de magnésium. — Morue très-belle mêlée à du Saint-Pierre (petit poisson à queue fourchue avec une raie de chaque côté de l'arête dorsale, pêché dans le nord-est du cap Nord et à petite distance). Chair d'un blanc jaunâtre assez ferme, fibres recouvertes d'un peu d'eau terreuse.

(Le Saint-Pierre n'est autre que le *gadus æglefinus*).

Baril n° 9. — Sel de la Tremblade, avec 0gr.955 de chlorure de magnésium. — Poisson de première qualité pêché à bord de la *Pandore*, dans le trajet de Reykiavik à Gronefiord. La chair de cette morue est belle, d'un blanc à peine nuancé de jaune, sa consistance est convenable, ses sillons sont imprégnés d'un liquide un peu trouble et grisâtre.

Baril n° 10. — Sel de Marennes, renfermant 0gr.517 de chlorure de magnésium. — Poisson de belle qualité pris à bord de la *Pandore*, dans le nord-est du cap Nord, à petite distance. Fibres musculaires à peine colorées et pénétrées d'un liquide légèrement terreux.

Baril n° 11. — Sel de Cette, sans chlorure de magnésium. — Poisson pêché au large de Reykiavik, dans les embarcations de la *Pandore*. Cette morue n'est autre chose que du Saint-Pierre; elle est de petite dimension, présente des faisceaux musculaires fermes et sensiblement colorés en jaune; cette coloration peut être attribuée à l'action de l'air, attendu que le baril avait perdu une partie de la saumure qu'il contenait.

L'examen des produits mis en saumure à bord des navires de la station d'Islande nous porte à penser que les sels blancs du Midi sont préférables, pour cette préparation, à ceux de l'Ouest, dont l'épuration laisse à désirer. Les sels de la Méditerranée fournissent, en effet, une morue verte plus belle, plus blanche et plus marchande. La présence des matières terreuses dans divers sels de l'Océan donne au poisson mis en saumure une nuance qui peut constituer une infériorité aux yeux des consommateurs.

Cependant, cette infériorité disparaîtrait facilement en faisant usage des sels de l'Ouest fournis par les premières levées de cristaux, dont la blancheur et la beauté sont bien supérieures à celles des chlorures livrés par les dernières évaporations.

En supposant qu'on ne voulût pas employer, dans la préparation des morues vertes, les sels lavés des côtes de l'Océan, on pourrait encore se servir, comme nous le dirons plus bas, des produits obtenus à la faveur d'une cristallisation lente, suivie durant un temps plus long que celui généralement employé dans nos marais de l'Ouest.

Après avoir constaté l'influence des divers sels du Midi et de l'Océan sur la préparation des morues vertes, nous avons procédé à la dessiccation des produits livrés par M. le com-

mandant de la *Pandore*. Grâce au concours empressé de M. Wavin-Lévêque, nous avons pu, aidé de son pilote, M. de Jonghe, suivre les procédés employés dans les grandes pêcheries maritimes et tranformer en morue sèche le quart du poisson rapporté d'Islande. Les trois autres quarts, mis immédiatement à la disposition de M. le Commissaire de l'hôpital, ont été consommés par MM. les officiers malades, matelots et infirmiers de l'hôpital de Rochefort, qui ont trouvé ce poisson de très-bonne qualité.

M. de Jonghe a pris les plus grandes précautions, a porté les soins les plus minutieux dans le lavage et la dessiccation des morues sur lesquelles devaient s'effectuer nos observations.

Morutier expérimenté, il leur a promptement donné une belle apparence et un aspect marchand. Nous devons à son zèle, que je me fais un devoir de signaler à l'autorité maritime, sept lots de morues sèches, préparés chacun avec des sels d'origines diverses, additionnés ou non de chlorure de magnésium et destinés, ainsi que le désirait M. le Ministre de la marine, à faire connaître l'influence de ce produit sur la conservation du poisson.

L'importance commerciale de la morue sèche étant bien supérieure à celle de la morue verte ou en saumure, nous n'avons attaché qu'un intérêt secondaire à l'examen du poisson préparé par la voie humide ; notre attention s'est donc portée d'une manière particulière sur les caractères, la nature, la composition et l'influence du temps et de l'humidité sur la morue sèche confectionnée avec des sels d'origine et de nature diverses.

Je ne quitterai pas cependant l'étude du poisson salé par la voie humide, sans faire ressortir l'action du chlorure de sodium sur ses propriétés alimentaires.

Il est bien avéré pour nous que ce sel dissout une forte portion de matières azotées ou protéiques au préjudice des principes nutritifs. Le coefficient alimentaire des viandes diminue donc d'une manière sensible sous l'influence de la salaison. Il est probable que la perte ou la dissolution des principes azotés est en rapport avec la durée du temps pendant lequel le poisson est aux prises avec la saumure. Il y aurait donc avantage à ne laisser la morue dans le sel que le temps strictement nécessaire pour en assurer la préparation et la conservation. Les saleurs intelligents savent qu'en employant une quantité trop considérable de sel, on nuit aux qualités des conserves. Bien pénétré de ce fait, nous n'avons jamais mis en usage, dans les diverses expériences auxquelles nous avons procédé, qu'une proportion de chlorure égale au cinquième du poids du poisson.

Une expérience a fixé notre attention sur ce point. En soumettant à l'influence de la chaleur la saumure dans laquelle la morue avait été conservée, nous avons retiré de ce liquide, préalablement filtré, un coagulum blanchâtre, crémeux, abondant, riche en principes azotés. 1 litre de saumure provenant des morues préparées avec le sel de Varangeville a fourni 29 grammes de produit organique, contenant, à l'état sec, 10.887 milligrammes d'azote pour 100.

Les viandes de nature diverse, aux prises avec le sel marin, perdent donc une partie de leurs qualités nutritives. Il serait préférable, d'après ces indications, de les conserver par d'autres procédés que celui de la salaison.

A ce grave inconvénient s'en joint un autre : nous voulons parler de l'influence des viandes salées sur les hommes soumis, comme le sont nos marins, au régime de ces conserves. Le chlorure de sodium, dissolvant énergique des globules du sang et autres produits protéiques de l'organisme, réagit tôt ou tard sur les principes sanguins de manière à prédisposer à l'anémie et autres débilitations.

On ne saurait trop insister sur des faits qui tiennent une place importante dans l'hygiène navale, puisqu'ils se rattachent à l'alimentation de nos matelots.

Voyons actuellement les résultats obtenus en employant à la préparation de la morue sèche les sels que l'administration nous a fournis.

Une partie du poisson rapporté par la frégate la *Pandore*, après avoir été lavé, égoutté, séché à l'ombre, puis au soleil, d'après les indications de M. de Jonghe, a fait le sujet de diverses observations tendant a apprécier l'influence du chlorure de magnésium sur ses propriétés.

En examinant le tableau suivant, on peut reconnaître la part que les sels ont prise dès le début de nos recherches aux caractères des morues.

Nous avons exprimé par des chiffres (10 à 20) leur valeur commerciale. Le chiffre 20 représente les qualités supérieures et le chiffre 10 les produits impropres à la consommation.

Caractères des morues préparées avec des sels additionnés ou non additionnés de chlorure de magnésium.

SELS EMPLOYÉS	CHLORURE DE MAGNÉSIUM CONTENU DANS LE SEL — POUR 100	CHIFFRES REPRÉSENTANT LA QUALITÉ DES MORUES	OBSERVATIONS
Sel de Berre..............	1gr.700	20	Morue très-belle, chair blanche et ferme.
Sel de Marennes...........	0gr.517	20	Belle morue, chair légèrement nuancée de jaune.
Sel d'Oléron..............	0gr.638	20	Belle morue bien sèche, chair légèrement jaunâtre.
Sel de la Tremblade...	0gr.922	18	Morue un peu moins sèche que les précédentes, fibres d'un blanc jaunâtres.
Sel de Cette..............	....	16	Petite morue appelée *Saint-Pierre*, chair d'un blanc jaunâtre.
Sel de Varangeville (brut)...	2gr.000	15	Morue d'un blanc grisâtre séchant promptement, chair parsemée de points brunâtres.
Sel du Croisic.............	0gr.635	14	Morue d'un jaune rougeâtre. Ce produit avait été probablement altéré dans les barils dont la saumure avait disparu.

L'examen de ce tableau permet de reconnaître qu'aucune morue n'était brûlée, quoique la proportion de chlorure de magnésium, unie aux sels qui avaient servi à la préparation de quelques-unes (Berre, Varangeville) fût considérable, puisqu'elle s'élevait 1gr.70 et 2 grammes pour 100, chiffres que nous n'avons rencontrés dans aucun des sels naturels mis à notre disposition.

La présence du chlorure de magnésium n'est donc pour rien dans l'altération des morues. Je ne pense pas que ce sel modifie sensiblement la saveur du poisson. Un autre enseignement ressort encore de l'inspection du tableau ; il est relatif à la qualité des morues préparées avec la plupart des sels de l'Ouest. A part une légère teinte jaunâtre confiée à la chair du poisson, ces produits nous paraissent aussi bons conservateurs que ceux du Midi. Ces derniers ne possèdent d'autre avantage que de colorer un peu moins la morue. Nul doute qu'en employant des sels de l'Océan mieux épurés et desséchés, on arrive à obtenir des conserves aussi belles, aussi blanches et au moins aussi savoureuses que celles préparées avec ceux du Midi.

Les morues livrées par la *Pandore*, une fois séchées, ont été conservées au grenier depuis le mois de novembre 1866 jusqu'au mois de juillet 1867. A cette époque, c'est-à-dire neuf mois après leur préparation, elles ont été soumises à un examen minutieux de la part d'un négociant de Rochefort et de plusieurs officiers du service pharmaceutique, employés aux commissions supérieures et ordinaires des subsistances de la marine.

Ces observateurs les ont classées de la manière suivante :

Morues salées avec les sels de Berre et d'Oléron.

N° 20. — Poisson parfaitement sec, faisceaux musculaires présentant une consistance irréprochable.

Morues aux sels de Marennes et de la Tremblade.

N° 19. — Chair sèche, ferme et jaunâtre.

Morues aux sels du Croisic.

N° 16. — Poisson bien sec, muscles d'un blanc grisâtre.

Morues au sel de Varangeville.

N° 15. — Poisson parfaitement sec, ferme; chair d'un jaune grisâtre, maculée de quelques points brunâtres.

Morues au sel de Cette.

N° 14. — Poisson appelé *Saint-Pierre* dans le commerce, chair mince, jaunâtre et très-sèche.

En continuant nos expériences sur ces produits, nous avons reconnu que la cuisson modifie leurs caractères d'une manière sensible. Le marchand et le consommateur pourraient donc ne pas émettre la même opinion sur la valeur des morues du commerce; en effet, après une macération préalable dans l'eau et une cuisson suffisante, nos produits ont été classés ainsi qu'il suit :

1° *Morues au sel de Marennes.*

N° 20. — Chair un peu jaune, savoureuse, odeur franche et aussi agréable que celle de la morue au sel de Berre.

2° *Morues au sel de Berre.*

N° 20. — Blanche, ferme et de bonne qualité.

3° *Morues au sel d'Oléron.*

N° 20. — Poisson légèrement jaunâtre, presque aussi savoureux que celui préparé avec le sel de Marennes, plus tendre et mieux cuit que celui conservé avec le sel de Berre.

4° *Morues aux sels de la Tremblade et du Croisic.*

N° 18. — Chair sensiblement jaune, un peu dure et résistante, odeur moins caractéristique et moins droite que celle de la morue aux sels de Marennes et d'Oléron.

5° *Morues au sel de Varangeville.*

N° 16. — Surface de la chair légèrement grisâtre, muscles un peu durs et résistants. La consistance des faisceaux musculaires peut être attribuée à la nature du sel employé qui renfermait 3 pour 100 de sulfate de chaux. Ce composé calcaire a probablement réagi sur les principes protéiques, de manière à former une combinaison réfractaire à la cuisson.

6° *Morues au sel de Cette.*

N° 14. — Ce poisson possède la couleur jannâtre accentuée qu'il avait à l'état sec et que nous avons déjà rapportée à l'influence de l'air sur des tissus recouverts primitivement d'une quantité insuffisante de saumure.

En s'en rapportant à ce classement, qui, en définitive, a de l'importance pour le consommateur, principal intéressé, on reconnaît que la dessiccation masque sensiblement les qualités de certaines morues.

En novembre 1867, c'est-à-dire un an après leur préparation, ces conserves présentaient, avant et après la cuisson, les caractères observés au mois de juillet. Enfin, au mois de mai 1868, leur dessiccation était encore irréprochable; seulement la fibre musculaire possédait une dureté considérable

Il résulte évidemment de ces essais que le chlorure de magnésium, signalé par M. le vice-consul Rohart, comme altérant et brûlant les morues, est tout à fait sans action sur la morue sèche

Le poisson au sel de Berre (renfermant 1gr.70 pour 100 de chlorure magnésique), celui au sel de Varangeville (contenant 2 grammes pour 100 de chlorure magnésien) étaient aussi secs que ceux préparés avec le sel de Cette, qui n'en renfermaient pas, et ceux de Marennes et d'Oléron, qui en contenaient 0gr.517 et 0gr.638 pour 100.

Les morues salées avec les produits de Berre et de Varangeville n'étaient nullement brû-

lées, leurs fibres étaient après la coction aussi fermes que celles des morues salées avec les chlorures de Cette, Marennes, Oléron et la Tremblade.

Nous pensons, d'après ces diverses expériences, que le chlorure de magnésium contenu dans les sels naturels s'échappe en partie avec la saumure, en partie avec les lavages que la morue en vrack subit pour être transformée en morue sèche.

Le tableau ci-dessous présente les indications relatives à l'influence de l'humidité sur les morues préparées avec des sels additionnés ou non additionnés de chlorure de magnésium. Le poisson mis en expérience, préalablement séché au grenier, avait été porté à la cave et soumis durant vingt jours à l'action de courants d'air humide.

Influence de l'humidité sur des morues préparées avec des sels contenant des proportions variées de chlorure de magnésium.

SELS EMPLOYÉS	QUANTITÉ DE CHLORURE DE MAGNÉSIUM	QUANTITÉ D'HUMIDITÉ ABSORBÉE POUR 100			
		TROIS JOURS D'EXPÉRIENCES	HUIT JOURS D'EXPÉRIENCES	QUINZE JOURS D'EXPÉRIENCES	VINGT JOURS D'EXPÉRIENCES
Sel de Cette	»	12.99	24.14	29.90	41.10
Sel de Marennes	0gr.517	7.05	14.07	15.72	21.75
Sel du Croisic	0gr.635	7.43	16.00	23.97	30.27
Sel d'Oléron	0gr.638	8.09	17.16	25.60	30.33
Sel de la Tremblade	0gr.922	8.58	14.79	27.37	33.11
Sel de Berre additionné	1gr.700	8.14	17.62	24.09	27.30
Sel de Tarangeville brut additionné	2gr.000	7.09	14.15	20.63	24.54

Les chiffres inscrits sur ce tableau permettent de reconnaître que le poisson conservé avec le sel de Cette, et ne renfermant pas de chlorure magnésien, a pris plus d'humidité que celui préparé avec des produits qui en contenaient des quantités considérables. Cette différence peut être attribuée à la nature du poisson mis en expérience (Saint-Pierre) qui, étant beaucoup plus mince que la morue ordinaire, a pu atteindre un degré de siccité plus avancé.

En continuant l'examen des chiffres inscrits ci-dessus, on constate que les sels de Berre et de Varangeville, additionnés d'une forte proportion de chlorure magnésique, ont fourni des conserves moins hygrométriques que celles obtenues avec les produits du Croisic, d'Oléron et de la Tremblade. Ce sel ne modifie donc pas sensiblement les propriétés des morues et ne contribue en rien à leur altération.

En poursuivant l'étude du sujet confié à nos recherches par M. le Ministre, nous avons cherché à connaître la nature de la poussière blanchâtre de cette efflorescence que M. Rohart signale sur les morues brûlées comme étant de la magnésie provenant de la décomposition du chlorure de magnésium contenu dans les sels de l'Ouest. Dans notre opinion, la poussière observée sur les morues desséchées et que M. le consul des îles Loffoden a prise pour de la magnésie, n'est autre chose que du sel ordinaire, chlorure de sodium, qui, sous l'influence de la dessiccation, vient s'épanouir et s'effleurir, conduit par la capillarité sur la surface du poisson. Cette poussière disparaît peu à peu au contact de l'humidité.

En recueillant cette poudre sur la morue salée, nous avons reconnu qu'elle est blanchâtre ou d'un blanc grisâtre, d'une odeur caractéristique et d'une saveur salée. Projetée sur des charbons ardents, elle brûle en partie en répandant l'odeur des matières animales. Placée sur le porte-objet du microscope, elle paraît formée d'une multitude de petits fragments anguleux, grisâtres (sel et matières terreuses) associés à des lambeaux de matière animale. Cet enduit pulvérulent, recueilli sur de la morue préparée avec du sel de Berre renfermant une très-forte proportion de chlorure de magnésium (1.70 pour 100), contenait 66.25 pour 100 de chlorure de sodium. 4 grammes de cette poussière ont été traités à diverses reprises par de l'eau distillée, de manière à dissoudre le sel marin et laisser insoluble la magnésie qui devrait

y exister, d'après M. Rohart; le résidu repris par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, d'ammoniaque et de phosphate de soude, n'a pas fourni de proportions pondérables de phosphate ammoniaco-magnésien, ce qui aurait eu lieu infailliblement si la poussière blanche étalée sur la morue dite brûlée avait été constituée par de la magnésie provenant de la décomposition du chlorure de magnésium.

Des expériences semblables dirigées sur des morues salées avec des chlorures qui renfermaient depuis 0gr.517 jusqu'à 2 grammes pour 100 de sel magnésien, ont donné les mêmes résultats négatifs. Dans onze essais consécutifs, la quantité de magnésie ne s'est pas élevée, pour 4 grammes de poussière, à plus de 0gr.002. Cette très-minime proportion provenait indubitablement de la fibre musculaire du poisson, qui contient du phosphate de magnésie ou du chlorure de magnésium effleuri avec le sel employé, et que les lavages avaient respecté sur la morue mise en expérience.

Les résultats que je viens de signaler ont été confirmés par d'autres recherches faites à la Tremblade sur le merlan.

Les chlorures employés dans ces expériences étaient les suivants :

1° — Sel de Cardona (Espagne), contenant.........	0gr.128	pour 100	de chlorure	de magnésium.
2° — Sel gemme de Norwich (Angleterre), contenant.	0gr.166	—	—	—
3° — Sel de Cadix contenant......................	0gr.327	—	—	—
4° — Sel de Saint-Ubes, contenant................	0gr.600	—	—	—
5° — Sel de Rassuen, avec........................	0gr.818	—	—	—
6° — Sel d'Hyères, avec..........................	0gr.745	—	—	—
7° — Sel de Berre, renfermant 1gr.289 pour 100 de chlorure de magnésium et mêlé à 1 pour 100 de ce dernier sel..........................	2gr.289	—	—	—
8° — Sel de Noirmoutiers, avec..................	0gr.617	—	—	—
9° — Sel de l'île de Ré, contenant...............	0gr.498	—	—	—
10° — Sel gemme de Varangeville, mêlé à..........	4gr.000	—	—	—

La quantité de sel employé dans la préparation de ces conserves était égale au cinquième du poids du poisson. L'action des chlorures a été maintenue durant onze jours. Après ce laps de temps, nous avons reconnu que les sels de Cardona, Cadix, Saint-Ubes, Rassuen, Hyères et Berre n'avaient pas sensiblement coloré la fibre musculaire, tandis que le sel gemme de Norwich l'avait légèrement teintée en gris pâle, en laissant sur la chair quelques taches de nature terreuse; le sel brut de Varangeville l'avait maculée de points brunâtres provenant des matières terreuses étrangères que ce chlorure de sodium renferme. Enfin, les sels de l'Ouest, c'est-à-dire ceux des îles de Ré et de Noirmoutiers, avaient légèrement coloré en gris la chair du merlan. Les sillons musculaires étaient imprégnés d'un liquide terreux plus coloré avec le sel de Noirmoutiers qu'avec celui de l'île de Ré.

Après avoir extrait le poisson de la saumure, nous l'avons placé dans l'eau durant quelques minutes; on l'a brossé sur les parties ventrale et dorsale, on l'a fait égoutter, puis on l'a séché à l'ombre, et en dernier lieu au soleil.

L'examen de ces conserves nous a démontré que le poisson salé avec les sels de Berre, d'Hyères, de Rassuen, de Cardona, de Cadix, de Saint-Ubes, possédait une chair un peu plus blanche que celui préparé avec les sels de Norwich, Varangeville, Ré et Noirmoutiers.

Dans cette seconde série d'expériences, comme dans la première, le chlorure de magnésium ajouté aux sels de Berre et de Varangeville n'avait pas modifié la consistance des conserves. Après quatre mois de séjour au grenier, leurs caractères étaient les mêmes; seulement des ponctuations ou efflorescences blanchâtres dont nous avons indiqué la nature existaient sur le poisson salé avec les produits de Noirmoutiers et de Saint-Ubes. Celui pénétré de sel de Cadix possédait une couleur jaune rougeâtre caractéristique. A la fin du mois d'avril 1868, le poisson préparé à la Tremblade présentait encore une conservation irréprochable. Son classement avant et après la cuisson a été fait de la manière suivante :

Classement, au mois d'avril 1868, du poisson préparé à la Tremblade.

SELS EMPLOYÉS	QUALITÉ	
	AVANT LA CUISSON	APRÈS LA CUISSON
Sel de Rassuen	20	18
Sel d'Hyères	20	20
Sel de Berre	19	17
Sel de Saint-Ubes	18	19
Sel de Varangeville	17	14
Sel de Noirmoutiers	17	20
Sel de Cardoux	17	16
Sel de Ré	15	18
Sel de Cadix	14	14
Sel de Norwich	12	16

Dans ces dernières expériences, comme dans les premières, le chlorure de magnésium, employé dans des proportions exceptionnellement élevées, avait respecté la fibre musculaire. Du reste, aucune observation faite au laboratoire ne démontre la décomposition de ce sel au contact de l'air et à la température ordinaire.

En chauffant du chlorure de magnésium dans un bain d'alliage traversé par un thermomètre à oscillations très-sensibles, nous avons pu reconnaître que ce sel, soumis à une température de 98 à 100 degrés, ne se décompose pas d'une manière notable, il émet seulement, après quelques heures de chauffage, de faibles vapeurs qui colorent le papier bleu de tournesol en lilas rougeâtre. De 110 à 115 degrés, il ne subit pas d'altération plus appréciable; de 120 à 130 degrés, il s'affaisse sur lui-même, perd son aspect poreux, forme une masse uniforme et dégage des vapeurs acides en quantité peu considérable.

De 130 à 140 degrés, il fond et se boursoufle en abandonnant de l'acide hydrochlorique. C'est surtout de 160 à 180 degrés que la décomposition entre dans une phase énergique, des vapeurs abondantes apparaissent et la réduction ne tarde pas à s'opérer. Le chlorure de magnésium, qui ne se détruit qu'à une température élevée, ne peut donc contribuer à brûler la morue. Les observations que nous avons faites sur des morues brûlées, expédiées de Bordeaux à une maison de commerce de Rochefort, tendraient à nous faire croire que l'altération qu'elles offraient doit être attribuée à une véritable fermentation provenant de l'influence de l'humidité sur le poisson. Une dessiccation insuffisante, une salaison imparfaite, paraissent déterminer cette décomposition.

Les morues brûlées que nous avons examinées avaient une couleur rougeâtre très-prononcée; leur odeur était forte, repoussante et butyrique. La fibre musculaire, dépourvue de consistance, s'émiettait sous la pression des doigts.

Ces divers caractères accusaient une véritable décomposition. Nous n'avons pu constater dans ces morues la présence de la magnésie (MgO). Au lieu d'être couvert d'une efflorescence blanchâtre, farineuse, le poisson était flasque, humide et sans consistance. Le chlorure de magnésium n'est donc pour rien dans l'altération des morues. Plusieurs conserves irrévocablement brûlées renfermaient moins de sel de magnésie que d'autres non altérées.

Dans notre pensée, l'altération constatée sur les morues brûlées est due à l'emploi d'une quantité de sel insuffisante pour en assurer la conservation. C'est, en effet, à la faveur d'une fermentation profonde, énergique, que les principes azotés s'échappent sous la forme d'ammoniaque ou d'autres produits plus complexes, parmi lesquels pourraient bien se trouver la propylamine.

L'analyse sanctionne cette manière de voir. La morue brûlée est moins lourde et moins dense que celle de bonne qualité (rapport 4,446 à 4,727); la proportion d'humidité est plus

forte et la quantité d'azote moins considérable dans le poisson brûlé que dans celui dont la conservation est irréprochable.

Le tableau suivant rappelle la composition de plusieurs morues que nous avons analysées.

Analyse des morues préparées avec différentes espèces de sels.

SELS EMPLOYÉS	EAU	MATIÈRES ORGANIQUES	AZOTE DANS LA MORUE SÈCHE	AZOTE DANS LA MORUE HUMIDE	RÉSIDU SALIN OBTENU PAR INCINÉRATION	CHLORURE DE SODIUM
Morue du commerce provenant des subsistances de la marine.	47gr.790	32gr.085	9gr.311	4gr.861	20gr.125	18gr.792
Morue brûlée envoyée de Bordeaux	51gr.327	30gr.577	8gr.040	3gr.913	18gr.100	15gr.747
Morue préparée avec un sel de Marennes contenant 0gr.517 de chlorure de magnésium	44gr.800	25gr.100	9gr.532	5gr.261	20gr.100	18gr.518
Morue dite *St-Pierre* préparée avec un sel de Cette ne renfermant pas de chlorure de magnésium.	44gr.240	35gr.810	9gr.226	5gr.143	20gr.250	18gr.704
Morue préparée avec un sel de Berre contenant 1gr.70 pour 100 de chlorure de magnésium	44gr.490	35gr.500	9gr.668	5gr.366	20gr.010	18gr.530
Morue préparée avec un sel brut de Varangeville mêlé à 2 pour 100 de chlorure de magnésium.	44gr.660	35gr.190	9gr.413	5gr.209	20gr.150	18gr.030

Ces analyses signalent les principales modifications que le temps a imprimées à la morue brûlée. Elles font ressortir la bonne qualité des morues livrées par la *Pandore* et le *Cher*. Elles indiquent, en outre, le peu d'influence que le chlorure de magnésium exerce sur la décomposition du poisson. D'après nos résultats, la richesse en azote, dont le chiffre affirme le coefficient alimentaire des conserves, suit une progression croissante depuis le poisson pénétré du sel de Cette (poisson appelé *Saint-Pierre* et réputé d'une qualité inférieure) jusqu'à celui conservé au sel de Berre. Dans notre tableau, le sel de l'Ouest, représenté par celui de Marennes, tient la seconde place parmi ceux qui fournissent le produit le plus riche en azote. Ces analyses consacrent une fois de plus les bonnes qualités des sels français. Elles nous portent à considérer les produits de l'Océan, si souvent calomniés, comme aussi bons que ceux du Midi.

Au dire des connaisseurs, et d'après les expériences faites par une commission dans laquelle figuraient les hommes les plus autorisés dans les sciences chimiques, le poisson qui en est pénétré paraît plus savoureux que celui imprégné de sels étrangers.

PROCÉDÉS A EMPLOYER POUR AMÉLIORER LA QUALITÉ DES SELS.

On pourrait, du reste, améliorer la qualité des sels de l'Ouest en suivant, pour leur récolte, des procédés en rapport avec la nature des saisons. Dans les étés humides et par un temps variable, les chlorures destinés aux pêcheries seraient recueillis à la surface des aires, au fur et à mesure de leur formation, en enlevant successivement la pellicule ou crème cristalline que l'évaporation fournit à des intervalles rapprochés. Ce sel blanc, légèrement grenu, serait préférable à celui recueilli en poussant trop loin la concentration des œillets, et qui est contaminé par des matières terreuses ou des produits salins étrangers.

Un autre moyen pour préparer des sels presque blancs consisterait, non pas à cimenter ni à bitumer le fond des cristallisoirs, comme cela a été proposé dans quelques localités, mais à

garnir le sol des aires ou œillets avec des planches. La dépense pour un œillet de 20 mètres carrés de surface s'élevant à 110 francs, les frais d'installation d'un marais d'un hectare d'étendue comptant 24 œillets monteraient à 2,640 francs.

Le bois de sapin résiste parfaitement au contact de l'eau salée, ainsi qu'on peut l'observer dans les salines du Midi, où les bords des cristallisoirs sont tapissés et garnis de planches.

M. Payen assure qu'il existe dans les mines de sel gemme, des pièces de chêne et de sapin conservées depuis des siècles sans la moindre altération. Le sel obtenu dans les aires à fond garni de planches, n'étant pas sali par des matières terreuses, serait plus blanc et plus pur que celui de nos salines de l'Ouest. Le placement s'en ferait avec plus de facilité, surtout si l'on avait soin d'en avancer autant que possible la dessiccation. La seule difficulté dans l'application d'un pareil procédé serait la dépense nécessitée par l'installation des pièces destinées au salinage.

Plusieurs propriétaires de marais salants ont encore essayé, au moyen d'un dallage, de produire un sel plus blanc que celui obtenu dans les œillets ordinaires. Cette manière de procéder avait l'inconvénient d'être dispendieuse et de fournir aux aires un plancher que l'eau saturée de sel ne tardait pas à corroder; du reste, le sel blanc ainsi récolté ne serait pas plus beau ni moins déliquescent que les sels lavés des usines de l'Ouest, vendus avec une simple augmentation sur les sels bruts de 0 fr. 50 par 100 kilogrammes. En résumé, le premier moyen que nous avons proposé nous paraît préférable aux divers modes d'exploitation indiqués.

Au lieu de ces divers procédés, nous avons mis en usage le moyen suivant pendant les années 1868, 1869, 1870, 1871, 1872 et 1873. Un brevet d'invention m'a établi officiellement la priorité de cette méthode.

Trois aires dont le sol est propre et bien battu reçoivent l'eau de mer d'une aire, dite *nourrice*, disposée à côté d'elles. Le liquide de cette avant-pièce, concentré à 24 degrés du pèse-sels, est amené clair et limpide dans les aires latérales. On l'y maintient durant dix, quinze jours, et même davantage, en ayant soin de lui laisser une épaisseur de 2 à 3 centimètres, sans l'agiter et le brasser.

Le sel ne tarde pas à se déposer parfaitement blanc et en couches de plus en plus considérables. La concentration de l'eau est surveillée de manière à maintenir sa densité au-dessous de 27 à 28 degrés du pèse-sels. D'un autre côté, le liquide de l'aire nourrice est remplacé au fur et à mesure de son écoulement par celui du muhant, de manière à régler la salure des cristallisoirs.

	SEL DE LA TREMBLADE	
	PRÉPARÉ PAR LES ANCIENS PROCÉDÉS	PRÉPARÉ PAR LE PROCÉDÉ DE M. ROUX
Matières étrangères insolubles......	0gr.440	0gr.124
Humidité........................	8gr.541	2gr.439
Sulfate de magnésie..............	0gr.354	0gr.090
Sulfate de chaux.................	1gr.050	0gr.283
Chlorure de magnésium...........	0gr.955	0gr.049
Chlorure de sodium	88gr.650	97gr.006
Perte............................	0gr.010	0gr.009
	100gr.000	100gr.000

Le sel recueilli après dix, quinze jours et même plus de traitement, est mis à égoutter sur le bord des aires, ou confié à une essoreuse et transporté sur la bosse. On l'expose au soleil en couches peu épaisses pour le mettre ensuite en pyramide.

Ce procédé rend le travail du marais plus facile, plus simple et plus économique. Le saunier n'a plus à brasser ses aires; il se contente de diriger l'eau des muhants des exploitations ordinaires dans les pièces nourrices, et de conduire l'eau de celles-ci dans les cristallisoirs. La production du sel s'effectue d'une manière continue; les cubes acquièrent un volume considérable; ils s'enchevêtrent les uns sur les autres, de manière à former des *trémies* dont la beauté, le volume et la pureté sont remarquables.

On prolonge la cristallisation autant que le temps le permet. A l'approche d'un changement de temps, le sel est enlevé en suivant les précautions que j'ai indiquées.

Nous avons soumis à une analyse comparative les sels que nous avions obtenus en 1869 et ceux préparés par les anciens procédés; les résultats sont tout à l'avantage des premiers.

Le tableau précédent le prouve (Voir p. 705).

Notre procédé a subi la sanction de l'expérience. La lettre suivante, écrite par un des sauniers les plus intelligents de la Tremblade, ne laisse aucun doute sur ce fait :

La Tremblade, 29 juillet 1871.

« J'ai l'honneur d'informer M. Roux des heureux résultats que j'ai obtenus en suivant le moyen qu'il m'a donné pour faire du sel blanc. Il doit se rappeler que nous avions pris, il y a deux ans, quelques aires pour en faire l'essai, mais d'après la qualité des produits recueillis, je me suis décidé à employer son procédé sur tout mon marais. J'ai retiré en 1870 35,000 kilos de sel dans 71 aires de mon exploitation. Tous les passants ont été étonnés de voir un produit aussi blanc. J'en ai vendu la plus grande partie. — 6,000 kilos ont été livrés à Bordeaux au prix de 40 francs le muid (25 hectolitres), tandis que les sels ordinaires du pays ont été vendus au prix de 10 francs. J'en ai également envoyé à la Rochelle. A Bordeaux comme à la Rochelle, mon sel a été trouvé supérieur à celui de tous les marais de l'Ouest et son emploi m'a valu des éloges de la part des négociants. Plusieurs tonneaux de sel m'ont été demandés ces jours-ci (8 janvier 1874) par un négociant de Saint-Malo. Ce produit est destiné aux pêcheries maritimes.

Les sauniers à qui j'ai indiqué le moyen de faire du sel blanc n'ont pas voulu abandonner leurs vieilles habitudes, et continuent, comme par le passé, à brasser leur chlorure avec la vase.

Je fais encore du sel cette année par son procédé, et je l'obtiens toujours très-blanc.

J'oubliais de dire à M. Roux que j'ai eu l'idée de mettre à profit ses indications pour raffiner du vieux sel gris laissé sur mes bosses et qui était plein de terre et de paille.

J'ai fondu ce produit dans l'eau de mes aires mères. La dissolution faite promptement a fourni un liquide d'abord bourbeux, mais qui s'est clarifié complétement au bout de vingt-quatre heures. Je me suis servi de cette liqueur marquant 24 degrés pour nourrir mes aires productrices. Elles ont fourni un sel parfaitement blanc qui tapissait leur fond d'une couche saline aussi ferme et aussi résistante que la surface d'un plancher.

« Signé : Fétard.

« Vu pour la légalisation de la signature de M. Fétard.

« *Le maire de la Tremblade,*
« Nebours. »

M. Letelié, directeur de l'usine de Marennes, à qui la science salicole est redevable de nombreuses et intéressantes observations, m'a transmis, le 25 octobre 1872, les indications suivantes sur l'emploi de mon procédé dans les marais de sa fabrique :

« Inutile, Monsieur, de vous rappeler ce qu'a été la saison d'été de 1872. La saunaison a suivi une marche régulière, quoique imparfaite, jusque vers le 20 juillet. Les pluies diluviennes de la première dizaine d'août ont noyé les marais, qui n'ont repris à saler qu'à la fin du dit mois, pour s'arrêter à la fin de septembre.

« Malgré les perturbations atmosphériques et des écarts considérables de température, l'expérience de cette année m'a démontré qu'à l'aide de votre procédé, *les propriétaires et les sauniers pourront, quand ils le voudront,* améliorer la préparation du sel dans une proportion telle que les produits de l'Ouest soutiendront la concurrence avec leurs congénères de l'Est et du

Midi. Le tableau que je vous donne ci-après de l'analyse de nos sels au Laboratoire central de notre grande usine de Chauny en est le témoignage le plus palpable.

« Il ne faut pas se dissimuler qu'il y a de la peine à prendre, que le propriétaire doit payer de sa personne. L'ouvrier à qui j'ai confié mon marais n'est pas un aigle et il était loin d'être convaincu. Emporté par des habitudes routinières, il n'est parvenu à obtenir le résultat que je désirais qu'après m'être condamné à rester tout un jour au marais pour le contraindre à mettre la dextérité voulue pour la traite du sel; alors, seulement, il a été convaincu et il a pu marcher seul. Un propriétaire, homme de confiance de M. de Chasseloup-Laubat, n'en pouvait croire ses yeux; il ne se fût jamais douté que l'on pût atteindre un semblable résultat sur un fond vaseux. »

D'après des renseignements qui me sont parvenus depuis quelque temps, le sel obtenu par ma méthode a été employé avec succès dans l'usine de produits chimiques de Marennes, pour préparer du sulfate de soude destiné à la fabrication du verre blanc. Jusqu'à ce jour, les produits du pays n'ont pu fournir que du sulfate impur, utilisé pour la préparation des verres colorés.

M. le directeur de l'usine de Marennes a bien voulu nous donner son opinion sur ce sujet important :

Dans sa lettre du mois d'octobre, il s'exprime ainsi : « Vous savez que les sels de l'Ouest, transformés en sulfate de soude, ne peuvent être employés comme fondants dans les glaceries, parce que la fabrication du verre à glace ne tolère pas 500 millièmes de fer; or, les sels obtenus par votre procédé n'ont pas donné au delà de 3 à 400 millièmes de ce métal; j'en conclus que votre méthode d'extraction est avantageuse, rationnelle, ayant le précieux avantage de n'exiger aucun travail préparatoire dispendieux, évitant de la fatigue au saunier, donnant de la qualité à nos sels, sans nuire absolument au rendement des marais. »

M. Letelié a obtenu par notre procédé 5000 kilogrammes de sel pour 24 aires (dont 18 cristallisoirs et 6 nourrices). Le muid étant évalué à 1500 kilogrammes, le rendement, en 1872, atteint 3 muids $^1/_2$ pour un peu plus d'une livre de marais (la livre étant de 20 aires), il a été reconnu dans le rayon de Marennes que l'exploitation salicole de cette année n'a pas rapporté plus de 3 muids à la livre. Des jurés en sel ont même affirmé que la quantité obtenue par les anciens procédés n'a pas dépassé 2 muids par livre de marais. Ces observations démontrent donc que le rendement par la nouvelle méthode n'est pas inférieur à celui de l'ancienne.

En procédant à des expériences sur du sel des eaux de l'Océan, nous avons remarqué quelques faits intéressants.

On sait que l'odeur des sels récemment récoltés et encore humides rappelle l'arôme de la framboise et de la violette, suivant sa concentration. D'après nos observations, cette odeur doit être attribuée à une matière organique étalée sous la forme d'un nuage rougeâtre à la surface des aires, au moment où le sel commence à cristalliser.

Cette pellicule, d'une minceur extrême, se condense comme un vernis sur les bords et les angles des pièces maîtresses. Mêlée au chlorure de sodium en quantités impondérables, elle lui confie un parfum doux et suave que l'odorat distingue parfaitement sur les bosses, et autour des pyramides des marais salants.

La substance odorante des sels est aussi un principe colorant, car l'alcool se nuance de jaune rougeâtre à son contact.

Étendue sur la main, elle colore la peau en jaune ocracé, s'accentuant peu à peu au contact de l'air et persistant assez longtemps. Il suffit de quelques gouttes du liquide odorant pour parfumer le linge et le papier. Un mouchoir sur lequel était tombée une faible proportion de ce singulier produit a conservé l'odeur de la framboise pendant plus de quinze jours.

Le parfum des sels paraît appartenir au règne organique. Examiné au microscope, le principe odorant se présente sous la forme de cellules arrondies ou ovoïdes, d'un jaune rougeâtre, entourées d'un léger bourrelet et remplies de granulations rougeâtres (*protococus salinus*!!). — Quand ces cellules, ou utricules, récemment retirées du marais, sont exposées sur le porte-objet du microscope, à une vive lumière, il n'est pas rare d'en voir sortir, animés

d'un mouvement de trépidation très-singulier, des animalcules ou roospores, qui rappellent ceux que l'on observe dans les tubes ou conceptacles des conferves ou des Fucacées.

M. Letelié, en parlant du principe odorant des sels que nous lui avons fait connaître, dit que cette végétation cryptogamique rouge a été très-abondante en 1872, durant le mois de septembre. « C'est bien là, dit-il, que réside le parfum de violette des sels. Cet intéressant organisme se développe pendant le travail de concentration des eaux dans les cristallisoirs, avec cette particularité qu'il n'apparaît qu'en faible proportion sous l'influence d'une température élevée ayant une marche normale, tandis que sous l'action d'une température accidentée par quelques ondées ou des nuits humides, cette végétation microscopique se montre en quantité notable.

DÉFAVEUR DONT SONT ATTEINTS LES SELS DE L'OUEST.

Dans le moment actuel, les sels de l'Ouest sont frappés d'une défaveur complète; ils sont délaissés, souvent invendables et la misère des sauniers touche aux dernières limites dans plusieurs départements. Depuis dix à douze ans, la vente des sels de l'Ouest s'affaiblit chaque jour et les récoltes restent sur les marais. Que la production soit abondante ou faible, les prix ne varient pas sensiblement et ces prix ne sont pas rémunérateurs. Cette dépréciation des sels de l'Ouest est une question à l'ordre du jour, question d'une importance capitale, car la culture, le commerce et le transport des sels constituent les moyens d'existence de plus de 50,000 ouvriers ou marins.

Les salines de l'Ouest s'étendent sur une superficie de plus de 16,000 hectares; elles produisent chaque année, en moyenne, 300,000 tonnes de sel. Avant 1848, elles donnaient à la consommation intérieure environ 130,000 tonnes. 25,000 ou 30,000 tonnes étaient employées à la pêche de la morue, le reste était livré à l'exportation ou conservé. Dans les marais du Croisic, de Guérande et de Mesquer, une saline donnait à son propriétaire 5 pour 100 du capital engagé (rapport de la commission consultative des sels et des marais salants de l'Ouest, constituée par M. le Préfet de la Loire-Inférieure, en date du 3 juin 1865). Le paludier ou saunier des rives droites de la Loire avait pour salaire environ 2 fr. 50 par jour; il disposait de plus, pour lui et pour chaque membre de sa famille, de 100 kilogrammes de sel, francs de droit. Cette faveur, accordée par le gouvernement en 1817 aux paludiers ou sauniers de ces contrées et du Morbihan, avait été octroyée en raison de la situation exceptionnelle de leurs marais salants. En effet, dans la Vendée, la Charente-Inférieure, etc., les salines sont séparées par des terres ou bosses cultivées avec succès par le saunier, tandis que le cultivateur de la rive droite de la Loire et du Morbihan n'est pas dans ces mêmes conditions; la terre arable lui fait défaut, attendu que les salines sont agglomérées sur des terrains qui ne renferment aucun sol labourable. Cette position particulière avait décidé le gouvernement à décréter la faveur du sel de troque, sous réserve d'une importante obligation.

Les sauniers qui jouissaient de la remise du droit, sur 100 kilogrammes, étaient obligés d'exporter ces 100 kilogrammes à dos de mulet et de rapporter des céréales pour une valeur équivalente. Par cette ingénieuse combinaison, il était pourvu à la fois à la livraison des sels et à l'alimentation du pays.

Aujourd'hui, le sel de troque est supprimé; l'ouvrier fait toujours le même travail; l'œillet rend, à peu de chose près, le même produit, et cependant les ventes baissent, le commerce diminue et les prix s'avilissent.

Le propriétaire n'a plus le revenu de ses marais, l'ouvrier ne touche plus le salaire de son travail, et la misère étreint chaque jour de plus en plus les populations salicoles.

L'œillet rend toujours une tonne de sel sur une moyenne de dix ans. Mais le prix a sensiblement baissé, et de 25 francs il est souvent descendu à 10 francs la tonne.

Dans ces conditions, le propriétaire ne retire pas au delà de 1 pour 100 de ses salines et le paludier touche environ 0 fr. 55 par journée de travail. (Rapport de la commission consultative des sels.)

A Noirmoutiers, depuis vingt ans, le prix des sels sous vergues était, en moyenne, de 20 francs la tonne pour le sel ordinaire, 22 francs pour le sel blanc et 23 francs pour le sel

dit premier blanc. En 1866, le sel ordinaire, sous vergues, coûtait 6 fr. 60 la tonne, et le blanc sous vergues se payait 10 francs. Dans le même pays, le propriétaire du marais cède au saunier le tiers de la récolte; il paye les impôts, l'entretien des coefs ou aqueducs et les réparations du marais. Une famille composée de quatre personnes, père, mère et deux enfants, peut exploiter 2 hectares de marais : le travail dure environ six mois. En 1856, cette famille avait 240 francs de salaire, soit, par journée de travail, 1 fr. 33.

En 1866, cette même famille n'a eu que 80 francs, soit, par journée de travail, 0 fr. 44.

D'après nos informations, aucun marais n'est à bail à Noirmoutiers. Les bénéfices sont tellement aléatoires que l'on ne trouve plus de fermiers. Le saunier, dégoûté d'un métier où son travail ne trouve pas de rémunération suffisante, quitte le marais si le propriétaire, pour le retenir, ne consent à lui donner des terres et des prairies à prix réduit.

Aucune grande société salinière n'existe dans la contrée. Un syndicat de vente semble impossible au milieu de propriétés fort divisées. On compte, en effet, à Noirmoutiers, plus de deux cents propriétaires.

Sur les rives de la Seudre, la détresse et l'embarras des propriétaires des salines sont encore plus grands que dans le département de la Vendée. Les bosses ou terrains, loués à Noirmoutiers à des prix plus ou moins élevés, sont cédés gratuitement à Marennes et à la Tremblade, aux sauniers qui récoltent sur ces terres des produits d'une excellente qualité, tels que du blé, de l'orge, de l'avoine, des fèves, etc.

Le propriétaire paye l'impôt du marais et n'a d'autre profit qu'une partie du sel recueilli sur la saline. La valeur vénale des marais a subi une dépréciation énorme. Les œillets qui se vendaient autrefois à des prix élevés ne trouvent plus d'acheteurs. Si des mesures radicales ne sont employées, le propriétaire abandonnera et transformera les salines pour chercher dans une nouvelle exploitation des avantages que la culture du sel ne peut plus lui donner.

CAUSES DE LA DÉPRÉCIATION DES SELS DE L'OUEST.

Diverses causes nous paraissent avoir déterminé la dépréciation des sels de l'Ouest. On peut citer :

1° *La suppression de la franchise du sel, dit sel de troque.* — Cette allocation attachait l'ouvrier au sol et au travail des marais salants ; elle assurait l'alimentation du pays par l'obligation de rapporter des céréales; elle était une source de bien-être et un encouragement à la production.

2° *L'inégalité dans l'assiette de l'impôt.* — L'impôt, pour être juste, doit être proportionnel. Dans le sel, la matière imposable est le chlorure de sodium. Les sels de magnésie, de chaux, l'eau et les autres produits qui l'accompagnent, sont sans valeur et ne peuvent être taxés. Le sel doit donc être imposé en raison du chlorure de sodium qu'il renferme.

D'après diverses analyses, les sels gemmes purifiés (nous n'avons agi que sur les sels bruts), contiennent de 99.30 à 99.50 de chlorure de sodium. Ceux de la Méditerranée en renferment de 90 à 99 pour 100, tandis que plusieurs sels de l'Ouest, que nous avons examinés, ne titrent que 87.83 à 91.07 de chlorure de sodium.

L'impôt étant fixé à 10 francs par 100 kilogrammes, la taxe devrait être de 10 francs pour les sels gemmes purs, de 9 francs à 9 fr. 90 pour les sels de la Méditerranée et de 8 fr. 78 à 9 fr. 10 pour les sels de l'Ouest.

Le consommateur, s'il achète une tonne de sel dans les salines de l'Est, aura du chlorure de sodium pur. Dans divers marais de l'Ouest, il n'aura que 886 kilogrammes de sel marin par tonne, différence : 114 kilogrammes ; et cependant ces matières, sans valeur pour les salaisons, seront comprises dans le prix d'achat, les frais de transport et l'impôt.

Voilà donc 114 kilogrammes de produits inertes, dont il faut payer l'achat, le transport et l'impôt. C'est une perte sèche de 11 fr. 40 par tonne pour le commerçant.

En somme, le droit dont le sel est frappé doit être prélevé non sur le poids brut, mais sur le chlorure de sodium que le produit renferme.

Cette question est capitale pour l'avenir des sels de l'Ouest; aussi avons-nous fortement insisté, en parlant de leur analyse, pour que l'impôt fût établi à la suite d'un titrage dont nous avons signalé la promptitude et la facilité d'exécution.

L'inégalité dans l'impôt donne aux produits de l'Est et du Midi bien desséchés une prime de 8 à 12 francs par tonne sur les sels de l'Ouest. C'est cette inégalité, si bien appréciée et mise à profit par le commerce, qui constitue la principale infériorité des chlorures de l'Océan.

Il est, en effet, certain que dans le commerce général des sels, l'Est et le Midi profitent, contre les salines de l'Ouest, d'un boni qui, par l'inégalité de l'impôt, dépasse souvent la valeur intrinsèque du chlorure sur les lieux de production.

D'après des personnes bien renseignées, l'abandon des sels de l'Ouest reconnaît encore pour cause l'emploi par les armateurs de sels étrangers avec un droit de 50 centimes par 100 kilogrammes.

Les armateurs pour la pêche de la morue préfèrent, par plusieurs raisons, les sels du Portugal, de l'Espagne, de la Sardaigne, de la Sicile, à ceux de nos côtes occidentales.

En Portugal et à Cadix, les prix sont fixés et arrêtés pour toute l'année. Dans l'Ouest ils sont variables, en raison des récoltes incertaines, et généralement plus élevés que ceux d'Espagne, de Portugal, de Sardaigne et de Sicile.

MM. les officiers de la *Pandore*, dans un rapport adressé à M. le Commandant de la station d'Islande, déclarent que les sels préférés en Norwége, pour la préparation de la morue, sont ceux de Trapani, en Sicile. D'après leurs informations, les navires norwégiens, après avoir transporté des planches en Angleterre, y prennent des chargements de houille, qu'ils déposent en Sicile ou sur les côtes d'Italie, où ils s'approvisionnent des sels destinés à leurs pêcheries. Ces produits ne leur reviennent pas sur les lieux au delà de 6 francs la tonne. On comprend facilement qu'à ces prix les produits de l'Ouest soient délaissés et ne puissent soutenir aucune concurrence.

En 1863, les sels du Midi étaient payés 10 fr. 75 les 1,500 kilogrammes, rendus en gare ou sous vergues, alors que les sels de l'Ouest sous vergues revenaient à 18 francs les 1,500 kilogrammes (11 francs, prix d'achat; 7 francs, frais d'embarquement). De pareilles différences de prix rendent évidemment impossible la lutte entre ces chlorures.

Dans une lettre datée de Dunkerque, le 21 novembre 1866, M. de Jonghe, pilote de la station d'Islande, a bien voulu nous transmettre les détails suivants sur le prix de sels employés à la préparation des morues :

« Le sel de Sétuval ou Saint-Ubes (Portugal), écrivait M. de Jonghe, s'est vendu cette année 13 francs les 1,000 kilogrammes, celui de Lisbonne est moins cher et moins recherché par les armateurs. On achète en ce moment des sels à Cagliari, en Sardaigne, à 8 francs la tonne. Ceux-ci ne tarderont pas à primer les Saint-Ubes, car ils sont très-blancs, ce qui les fait rechercher. Les sels de Cette se vendent actuellement 10 fr. 50 la tonne, et ceux d'Hyères, 10 francs. En tenant compte des différences sur le fret, ces produits se sont vendus à Dunkerque à peu près aux mêmes prix. Parmi les sels étrangers, ceux de Portugal sont les plus chers. »

Ainsi que nous l'avons déjà dit, à 10 francs la tonne, les sels de l'Ouest sont invendables; le propriétaire n'a plus l'intérêt de son capital et l'ouvrier le salaire de son travail.

Aux différences de prix il faut encore joindre d'autres considérations en faveur des sels du Midi. Ces produits sont généralement très-secs et font peu de déchet dans le transport à Terre-Neuve ou en Islande. La proportion de chlorure employée pour saler la morue est moins considérable avec les sels du Midi qu'avec ceux de l'Océan. Ces derniers perdent en outre de l'humidité durant le transport, et cette perte s'élève jusqu'à 6 à 7 pour 100 de leur poids. En allant à Terre-Neuve, le navire chargé de sel de l'Ouest a donc perdu 6 à 7 pour 100 de son chargement. Au retour, il perd de son tonnage; si la morue verte doit être séchée dans un port de France, elle éprouvera une perte sensible dans le volume et dans le poids.

D'autres reproches, mais immérités, sont encore adressés aux produits de l'Ouest. On pré-

tend qu'ils sont moins propres à la salaison que ceux du Midi et qu'ils sont chargés de matières terreuses.

La première objection est facile à combattre. En effet, il est bien avéré que jusqu'en 1864, les morues préparées avec les sels de l'Ouest ont soutenu avec succès la concurrence contre les morues anglaises et américaines salées avec des sels de Portugal et de Cadix.

Les expériences faites par une Commission composée de Thenard, Gay-Lussac, Berthier, de l'Académie des sciences, Marec, chef de bureau des pêches maritimes, ont établi que le sel du Croisie est aussi propre à la salaison des morues que celui de Saint-Ubes. Les recherches de ces observateurs donnent un démenti au préjugé soulevé contre les sels de l'Ouest dans la préparation des morues sèches. Leurs investigations semblent accorder un grand poids à l'opinion d'après laquelle le secret de la réussite est moins dans l'origine du sel que dans le discernement des saleurs à saisir les quantités nécessaire pour chaque poisson.

A ces observations, faites par des hommes bien compétents, on peut ajouter que si les sels de l'Ouest sont mauvais, pourquoi les pêcheurs en prennent-ils quand les prix sont avilis ?

M. Manceau, commissaire du gouvernement et conseiller d'État, annonçait, en effet, au Sénat, dans la séance du 31 mai 1864, que la moyenne des trois dernières années accusait l'emploi, dans les pêcheries, de 24 millions de kilogrammes de sel fournis par l'Ouest, 20 millions de kilogrammes livrés par le Midi et 10 millions de kilogrammes pris à l'étranger. D'après les dépositions recueillies dans l'enquête de 1861 et formulées par des armateurs de Dieppe et de Fécamp, la morue verte est d'une meilleure qualité quand elle est salée avec le sel de l'Ouest; seulement, ainsi que nous l'avons constaté dans nos expériences, elle a une moins belle apparence que lorsqu'elle est préparée avec ceux du Midi, et on ne trouve à la vendre que lorsqu'il n'y en a pas d'autre.

Au dire de M. le Président de la chambre de commerce de Granville, quand la morue est séchée sur les lieux de pêche, c'est-à-dire sans la laisser dans le sel trop longtemps, on peut employer les chlorures de l'Ouest sans altérer sensiblement la beauté du produit, et pour la pêche avec sécherie, la question se réduit presque à une différence de prix.

M. de Jonghe, homme expérimenté, m'a encore transmis sa manière de voir sur cet important sujet; je la reproduis ici textuellement : « L'opinion générale des pêcheurs, dit M. de Jonghe, se prononce en faveur des sels portugais, celui de Saint-Ubes particulièrement. Pour ma part, je pense que la routine joue un grand rôle dans cette préférence, car les navires qui sont dans la Méditerranée prennent leurs sels dans ses ports, et les pêcheurs ne s'en plaignent pas plus que leur clientèle. Nous avons une maison à Dunkerque qui, depuis plusieurs années, n'emploie que du sel de Cagliari et s'en trouve bien. Les sels de l'Ouest ne sauraient convenir pour la préparation en saumure avant que l'on soit parvenu à faire disparaître les anciens préjugés qui font croire que les plus blancs sont les meilleurs, et pour ma part je ne partage pas cette opinion.

« Je pense que les sels de la Tremblade, Marennes, Oléron, sont parfaitement propres à la préparation des morues et que si celles-ci sont moins blanches avec ces produits qu'avec ceux du Midi, elles sont en revanche plus succulentes.

« Quant à la préparation de la morue sèche, les sels de l'Ouest sont en général préférés; ils conservent très-bien le poisson et le dessèchent moins que les sels de Saint-Ubes et de Lisbonne.

D'après ces indications, qui ne s'accordent guère avec celles de M. le vice-consul Rohart, on voit que la morue verte, salée avec les sels de l'Ouest, est plus tendre, d'un goût plus fin ; mais elle est plus colorée, plus gonflée, plus imprégnée de sel et sous le même volume elle pèse moins. Le commerçant la repousse, car il doit la mettre en entrepôt ou en magasin. Là, elle se dessèche, perd une partie de son poids et lui occasionne une perte réelle, ce qui n'arrive pas pour les morues salées avec des sels étrangers ou du Midi. La qualité est meilleure pour le consommateur, mais le bénéfice est moins élevé pour le marchand.

Les produits de l'Ouest ne sont certainement pas repoussés par les pêcheurs en raison de leur teinte, car ils pourraient prendre sur les bords de l'Océan des sels lavés qui sont blancs et ne coûtent que 50 centimes de plus par 100 kilogrammes.

Les pêcheurs préfèrent les sels étrangers : 1° parce qu'ils sont plus secs et font moins de déchets dans les transports; 2° parce qu'il en faut une plus faible proportion pour saler; 3° parce que les morues sont moins gonflées et ont plus de poids sous le même volume; 4° parce que la morue verte n'éprouve pas autant de diminution quand elle est importée dans un port français pour y être séchée. Ces diverses considérations compensent bien et au delà le droit de 50 centimes payé par les sels étrangers.

C'est en raison de ces faits, que MM. les membres de la Commission consultative demandaient à élever à 2 francs pour 100 kilogrammes le droit sur les sels employés à la pêche de la morue.

Les coalitions sur les salines de l'Est et du Midi ont encore porté un grand préjudice aux sels de l'Ouest. Les Compagnies ont à leur disposition de beaux produits et les moyens de transport les plus faciles; elles ont des routes, des voies ferrées et des canaux. Par leur puissante organisation, elles obtiennent des tarifs réduits sur toutes les voies de communication et viennent faire la plus désastreuse concurrence aux produits de l'Océan.

Si les salines de l'Est et du Midi prospèrent, elles doivent cette prospérité, non-seulement à la belle qualité de leurs sels, mais à l'association des intérêts.

Pour elles, les associations ont été faciles. Dans l'Est, une douzaine d'établissements, dans le Midi, cinquante salins qui appartiennent chacun à un propriétaire ou à une compagnie. Dans ces conditions, il est facile de s'entendre. Il ne peut en être ainsi sur les salines de l'Ouest, divisées entre vingt mille propriétaires.

Comment conjurer la défaveur dont sont frappés les produits de l'Océan?

L'abandon des salines de l'Ouest ne peut entrer dans l'esprit d'aucun observateur.

La disparition des marais salants serait non-seulement une ruine pour quarante à cinquante mille habitants du littoral, mais elle deviendrait presque un arrêt de mort pour une partie de cette population.

En visitant les ruines de la ville de Brouage, on peut se faire une idée des ravages produits par l'endémie palustre dans les localités où les marais salants ont été abandonnés.

Quelques propriétaires ont transformé leurs salines en prairies. Cette transformation, qui est coûteuse, nous paraît impossible à réaliser sur la rive droite de la Loire, dans l'île d'Oléron, etc., dont les terrains sablonneux se refuseront toujours à la culture ou au développement des prairies.

D'autres détenteurs de marais salants ont converti leurs salines en viviers. Nous avons vu, à Noirmoutiers, au sud et à l'est de la ville, de vastes réservoirs dans lesquels les mulets, les anguilles et autres poissons arrivent à un développement remarquable. Un de ces viviers, placé sur la rive gauche du canal, a de 800 à 900 mètres de long sur 30 à 35 mètres de large. Il est divisé en quatre grands compartiments séparés par des murs de pierre avec une ouverture de 2 à 3 mètres, établissant la communicatien entre les diverses pièces. Le sol est tapissé d'ulva, de zostera, formant un plantureux tapis de verdure, dans lequel le poisson trouve un abri en hiver, de la fraîcheur en été et une nourriture abondante en toute saison.

Le transformation des salines en viviers serait tout aussi facile à réaliser à Bourgneuf et sur les rives de la Seudre.

L'idée de convertir les marais salants en prairies et en viviers fait des progrès dans l'esprit de quelques propriétaires. D'après eux, les bosses produiraient du foin; au milieu des conches, jas, etc., on creuserait un fossé à poisson, dont les déblais serviraient à établir une pente pour l'écoulement des eaux pluviales.

Quelques personnes expérimentées ont pensé que le salinage et la pisciculture pouvaient marcher de front. Dans leur opinion, le jas converti en viviers fournirait l'eau destinée à l'extraction du sel, ce qui ne nuirait ni à l'exploitation du marais, ni à l'élève du poisson.

Ce procédé mixte n'est pas irréprochable, attendu que les eaux stagnantes et légèrement concentrées du jas s'opposeraient au développement du poisson. Nous avons constaté ce fait dans un étang qui alimente une saline du Midi. Les marais salants de la Charente-Inférieure, de Noirmoutiers, Bourgneuf, etc., pourraient être encore utilisés pour l'élève des huîtres et des moules. Les viviers de la Seudre, ceux des baies de Bourgneuf et de Noirmoutiers fourniraient de nombreux sujets aux claires résultant de la transformation des salines.

N'abandonnons pas cependant, sur les côtes de l'Océan, une industrie consacrée par six siècles d'existence et de prospérité; les salines de l'Ouest rendent, en ce moment, un grand service à la France. Ce sont elles qui, par leur organisation commerciale, par l'avilissement permanent du prix de leurs produits, contraignent le monopole à ne pas user de sa puissance et maintiennent la liberté dans le commerce des sels.

Diverses mesures seraient susceptibles de faire sortir nos salines de l'état de gêne dans lequel elles sont tombées. La première consisterait à renoncer à la vente des sels en nature, pour s'appliquer à obtenir leur transformation en produits chimiques; opération qui aurait le double avantage de consommer sur place une certaine partie de la récolte et de créer une industrie nouvelle qui serait une source de travail pour beaucoup et d'aisance pour tous.

Ce moyen a été développé avec talent dans un mémoire dû à M. Letellié, secrétaire de la sous-préfecture de Marennes.

La seconde consisterait à modifier le mode d'extraction suivi jusqu'à ce jour, en employant des procédés susceptibles de fournir des sels plus blancs et plus secs.

3° L'impôt constituant toute la valeur commerciale du sel, il serait indispensable, dans l'intérêt des salines de l'Ouest, de l'appliquer en raison de la quantité de chlorure de sodium que ce produit renferme.

Les sels de l'Ouest sont humides, et leur humidité n'est pas pour le consommateur une cause d'infériorité, parce que le chlorure est plus doux, plus facilement absorbé par les salaisons. Sans l'impôt, cette humidité est sans portée, mais, avec la taxe, elle constitue aux produits de l'Ouest une infériorité considérable. Le commerce les repousse parce que leur efflorescence se résout par des déchets, et que les déchets supportant l'impôt entraînent des pertes et diminuent les bénéfices.

C'est certainement par erreur que les sels de toutes les provenances sont frappés d'un impôt égal de 10 francs par 100 kilogrammes, malgré la différence de leur richesse en chlorure de sodium. Cette inégalité dans l'impôt constitue, dans notre opinion, l'infériorité commerciale des sels de l'Ouest.

4° Les salines de l'Océan auraient encore besoin, pour écouler leurs produits, de chemins vicinaux et surtout de voies ferrées, dont la construction est vivement sollicitée par les intéressantes populations de la Bretagne, de la Vendée et de la Seudre.

L'établissement de routes et de chemins de fer, le curage des canaux et des étiers, seraient d'une très-haute importance pour ces pays, et si l'on ne peut établir l'égalité ou la proportionnalité de l'impôt, une mesure radicale consisterait à décréter la liberté commerciale et l'abolition de la taxe sur les sels.

Conclusions.

En résumant les diverses observations que nous avons faites sur ces produits, nous arrivons à présenter les conclusions suivantes :

1° Les analyses entreprises au laboratoire de l'école de Rochefort ont permis de constater la présence de quantités appréciables de chlorure de magnésium dans la plupart des sels de l'Ouest et du Midi envoyés par l'Administration de la marine.

2° Les recherches dirigées sur les chlorures recueillis pendant la durée de notre mission nous ont également fait reconnaître des proportions variables de chlorure de magnésium dans les produits de l'Océan et de la Méditerranée.

3° Nous n'avons rencontré que des quantités à peine pondérables de ce chlorure dans le sel de Cette et dans les sels gemmes de Varangeville, Cardona et Norwich.

4° Le chlorure de magnésium, employé dans certaines proportions, n'exerce aucune influence sur la préparation des morues sèches, vertes et en saumure.

5° Le chlorure de magnésium contenu dans les sels ordinaires est sans effet sur la conservation du poisson, attendu qu'il est entraîné dans les diverses manipulations que subit la morue pour être séchée. Le poisson salé avec des produits additionnés de chlorure de magnésium ne présente, avant et après la cuisson, aucune saveur qui puisse le distinguer de celui préparé avec des sels parfaitement purs.

6° L'innocuité du chlorure de magnésium dans la préparation des conserves est démontrée par les diverses expériences que nous avons faites. D'après ces essais, le poisson ne contracte aucun goût particulier en présence des sels renfermant depuis 25 centigrammes jusqu'à 2 grammes pour 100 de ce produit. Sa dessiccation est irréprochable, et son analogie avec celui imprégné de sels non contaminés est démontrée par l'analyse chimique.

7° L'efflorescence blanchâtre, recueillie sur les morues préparées avec des sels renfermant du chlorure de magnésium, n'est pas de la magnésie. Cet enduit n'est autre chose que du chlorure de sodium mêlé à des proportions impondérables de chlorure magnésien.

8° La morue brûlée du commerce et devenue jaunâtre a subi une décomposition que l'on ne peut attribuer au chlorure de magnésium. Elle est le résultat d'une fermentation qui a profondément altéré sa nature et ses qualités. Cette réaction, pendant laquelle les principes azotés subissent une modification considérable, a pour point de départ l'influence de l'humidité sur des morues dont la salaison et la dessiccation n'ont pas été opérées d'une manière irréprochable.

9° Le dépérissement des salines de l'Ouest est dû à la concurrence faite à leurs produits par les sels étrangers et ceux du Midi.

10° L'humidité contenue dans les sels de l'Ouest, et dont l'impôt ne tient qu'un compte insuffisant, est une des principales causes de leur dépréciation.

11° La morue verte préparée avec les sels de l'Ouest est généralement moins belle que celle conservée avec les produits du Midi. Au dire des connaisseurs, la première est cependant plus tendre et plus savoureuse.

12° La morue sèche fournie par les sels de l'Ouest est aussi bonne que celle préparée avec les sels du Midi.

13° Les sels de l'Ouest lavés, desséchés dans plusieurs fabriques du littoral et livrés au commerce, moyennant une augmentation de 50 centimes par 100 kilogrammes, peuvent faire un excellent service dans la préparation des morues sèches et vertes.

14° L'établissement de chemins vicinaux et de voies ferrées, le curage des canaux et des étiers, l'impôt proportionné à la richesse des sels en chlorure (si l'on ne veut pas supprimer la taxe) sont les meilleures mesures à prendre pour sauver les salines de l'Ouest de la ruine qui les menace.

En résumé :

Nous croyons avoir rendu un véritable service à l'exploitation et à la vente des sels de l'Ouest, en indiquant :

1° Un procédé simple, économique, pour les obtenir d'une belle qualité.

2° En mettant à la disposition du commerce un mode d'analyse susceptible de faire connaître rapidement leur richesse en chlorure, et, par suite, le chiffre de l'impôt qu'ils doivent à l'État. L'Académie des sciences de la Rochelle nous a donné, en décembre 1872, une médaille en or de 300 francs pour nos travaux sur les sels. Ces recherches nous ont valu une médaille de mérite à l'Exposition universelle de Vienne.

COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS ANTISEPTIQUES DE L'ACIDE SALICYLIQUE ET DE L'ACIDE PHÉNIQUE.

Par M. Julius Muller, pharmacien à Breslau.

Après l'intéressante découverte des propriétés antiseptiques de l'acide phénique, faite par M. Kolbe, je prends la liberté de publier les résultats de quelques essais relatifs à ces propriétés; j'ai fait des expériences parallèles avec des quantités égales d'acide salicylique et d'acide phénique.

La levûre, d'après les expériences de Kolbe, n'exerce aucun effet sur une solution de

glucose mélangée de $\frac{1}{1000}$ tout au plus d'acide salicylique. J'ai renouvelé les essais avec une solution de sucre au $\frac{10}{100}$ et de bonne levûre de presse : $\frac{1}{100}$ d'acide salicylique arrête complétement la fermentation; $\frac{1}{1000}$ d'acide phénique également.

Dans une dissolution d'acide salicylique, étendue jusqu'à $\frac{1}{2500}$, la fermentation ne commence qu'au bout de vingt quatre-heures; mais dans une solution d'acide phénique au même degré, elle commence en très-peu de temps.

Kolbe (1) a annoncé que l'acide salicylique, étendu à 0.04 pour 100, retarde de trente-six heures la coagulation du lait (2); l'acide phénique, ajouté dans la même proportion, est complétement indifférent; le lait n'en caille pas moins, tout en conservant le goût de l'acide phénique, malgré la faible proportion de ce dernier, relativement au lait.

Il est intéressant d'observer comment se comportent l'acide phénique et l'acide salicylique, en présence de l'urine. Kolbe rapporte que de l'urine, récemment émise, et additionnée d'un peu d'acide salicylique, était encore, le troisième jour, claire et exempte d'ammoniaque. Je fis avec ce liquide les essais suivants : 100 grammes d'urine récemment émise furent mélangés avec 0gr.1 et 0gr.2 d'acide phénique, avec 0gr.1 0gr.2 et 1 gramme d'acide salicylique. L'urine additionnée de 0gr.1 et 0gr.2 d'acide phénique est encore parfaitement claire aujourd'hui, c'est-à-dire depuis environ six semaines; sa réaction est acide, l'odeur est celle de l'urine fraîche, et l'on ne voit pas trace de bactéries en baguettes.

Quant à l'acide salicylique, il se comporte ici tout autrement : l'urine additionnée de 0gr.1 d'acide salicylique se troubla au bout de cinq à six jours environ; j'observai sous le microscope de très-belles cellules de levûre; il se forma peu à peu une couche de moisissures recouvrant complétement la surface; quatre semaines après le commencement de l'essai, l'urine était encore acide et ne contenait pas de bactéries en baguettes; aujourd'hui, c'est-à-dire six semaines après l'addition d'acide salicylique, l'urine est encore alcaline et contient un grand nombre de ces bactéries.

L'urine additionnée de 0.2 d'acide salicylique pour 100 se recouvrit de « cellules de levûre, » dans le même temps à peu près que l'urine additionnée de 0.1 d'acide salicylique, pour 100; il se forma aussi peu à peu une couche superficielle de moisissures; cependant cette urine est encore acide et ne contient pas de bactéries.

L'urine additionnée de 1 d'acide salicylique pour 100 est encore aujourd'hui complétement inaltérée.

Les essais suivants présentèrent des résultats analogues : on plaça des morceaux de foie frais dans des solutions contenant 0.1 pour 100 et 0.2 pour 100 d'acide phénique, 0.1 pour 100 et 0.2 pour 100 d'acide salicylique. Des cellules apparurent, au bout de quatorze jours, en petite quantité, dans la solution d'acide phénique à 0.1 pour 100; au bout de six semaines le liquide était recouvert d'une très-faible couche de moisissure, et répandait une odeur de putréfaction.

Dans la solution d'acide phénique à 0.2 pour 100 on n'observe pas encore de cellules de levûre; il ne s'est pas produit de putréfaction.

Dans la solution d'acide salicylique à 0.1 pour 100 et 0.2 pour 100, des quantités considérables de cellules de levûre apparurent au bout de huit jours; aujourd'hui, six semaines plus tard, ces deux liquides sont recouverts d'une épaisse couche de moisissure et répandent une odeur de putréfaction.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, septembre 1874, p. 842.

(2) Des essais ultérieurs m'ont appris que le retard apporté, par addition de petites quantités d'acide salicylique, à l'altération du lait dépend essentiellement de la température. A 18° centigrades, l'efficacité de cette action préservatrice est de bien plus longue durée qu'à la température de 30° centigrades. Mes premiers essais ont été faits avec du lait à 18° centigrades. H. Kolbe.

J'insiste sur une circonstance commune à tous ces essais : ils ont tous été exécutés dans des vases très-rapprochés et couverts de plaques de verre simplement posées par-dessus. Quoi qu'il en soit, ces faits sont contradictoires avec les propriétés antifermentescibles de l'acide salicylique, précédemment établies, puisque, dans ces derniers essais, l'acide salicylique s'est montré, à ce point de vue, inférieur à l'acide phénique. On voit en effet d'une part que l'acide salicylique ajouté à de la levûre fraîche arrête l'action de cette dernière sur le glucose, lors même que l'acide salicylique est bien plus dilué que l'acide phénique; mais, d'autre part, on voit que l'acide salicylique oppose moins de résistance que l'acide phénique à l'absorption et au développement des germes contenus dans l'air. J'ai observé qu'il ne se développe pas de cellules de levûre dans des solutions d'acide salicylique pures, mais étendues et imparfaitement couvertes.

La plus grande faculté de résistance de l'acide phénique relativement aux germes contenus dans l'air aurait-elle pour cause sa volatilité ?

Je passe maintenant aux essais faits avec des ferments non organisés. Kolbe annonce que l'acide salicylique ajouté en petite quantité à une solution d'amygdaline empêche cette substance de se dédoubler en présence de l'émulsine. L'expérience a brillament confirmé cette indication : une addition de 0.2 pour 100 d'acide salicylique suffit pour enrayer complétement la décomposition ; il faut, dans les mêmes conditions, pour atteindre le même résultat, 10 pour 100 d'acide phénique.

L'acide salicylique exerce sur la *ptyaline*, ferment de la salive, une action bien plus énergique que celle de l'acide phénique. Quand on ajoute à de la salive normale une certaine quantité d'empois d'amidon étendu, cet amidon se transforme en sucre, dans l'espace de trois heures. Il faut au moins 10 pour 100 d'acide phénique pour arrêter cette action ; 0.2 pour 100 d'acide salicylique la ralentissent et 1 pour 100 la paralyse presque complétement.

Cette action suspensive de l'acide salicylique se manifeste, à un bien plus haut degré, vis-à vis des ferments du foie. J'opérais toujours avec du foie de lapin rapidement tué; cet organe était retiré du corps de l'animal immédiatement après la mort. Quand on plonge du foie frais dans l'eau, tout le glycogène se transforme ordinairement en sucre en vingt quatre à trente six heures; il est facile, grâce à la belle réaction de l'iode, de se convaincre de l'absence ou de la présence du glycogène.

L'acide phénique, à moins d'être ajouté au liquide à la dose de 10 pour 100, n'arrête pas cette transformation, tandis que 0.1 pour 100 d'acide salicylique en ralentit les progrès et que 0.5 pour 100 les suspendent complétement. Toutefois il ne m'est pas permis de négliger, à cette occasion, de rappeler que tous les acides entravent puissamment la transformation du glycogène du foie ; Ebstein et moi nous avons fait cette remarque, en exécutant d'autres recherches. Cette propriété générale des acides joue donc peut-être un rôle spécial dans la propriété que possède l'acide salicylique vis-à-vis du glycogène.

De même que l'acide salicylique contrarie les effets du ferment du foie et du ferment de la salive, de même il se comporte en présence de la pepsine, ferment de l'estomac. Pour étudier cette action, j'ai commencé par les expériences suivantes.

J'ai étendu 2gr.5 de glycérine pepsinée avec 50 grammes d'acide chlorhydrique à 0.2 pour 100, puis j'ai ajouté 1 gramme de blanc d'œuf cuit. Après douze heures de contact dans un four à couver, tout le blanc d'œuf était dissous. Lorsque j'ajoutais dès le début, 0gr.2 pour 100 d'acide phénique au liquide digestif, tout le blanc d'œuf se dissolvait également en douze heures; mais lorsque, dans les mêmes conditions, je remplaçais l'acide phénique par 0gr.2 d'acide salicylique, tout le blanc d'œuf se dissolvait également en trois à quatre jours.

Pour étudier avec plus de précision l'arrêt apporté par l'acide salicylique à l'action de la pepsine, je me suis servi de la belle méthode de Grützner : je préparai un liquide digestif avec 1 centimètre cube de glycérine pepsinée et 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 0.2 pour 100. Pour chaque essai, j'étendis 2 centimètres cubes de ce liquide avec 18 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 0.2 pour 100, et, dans les divers tubes à réactifs, j'ajoutai soit de l'acide salicylique, soit de l'acide phénique, de manière à obtenir une solution étendue au 1 : 100 ou au 1 : 2000. A ces liquides ainsi étendus j'ajoutai en même temps des quantités égales de fibrine colorée en rouge, et gonflée par de l'acide chlorhydrique

étendu. J'observai avec une attention scrupuleuse la dissolution des flocons de fibrine colorés en rouge et finement divisés, et je notai le temps nécessaire à son accomplissement. La dissolution de la fibrine par le liquide digestif non additionné d'acide salicylique ni d'acide phénique se faisait en une heure. La dissolution fut opérée en deux heures seulement par le liquide contenant de l'acide phénique étendu à 1 : 2000, en trois heures par le liquide contenant de l'acide phénique à 1 : 1000, en quatre heures par le liquide contenant de l'acide phénique à 1 : 500, en cinq heures par le liquide contenant de l'acide phénique à 1 : 250, en sept heures et demie par le liquide contenant de l'acide phénique à 1 : 100. Par contre le liquide tenant de l'acide salicylique à 1 : 2000 opéra la dissolution en trois heures, le liquide tenant de l'acide salicylique à 1 : 100 en quatre heures, le liquide tenant de l'acide salicylique à 1 : 500 en cinq heures et demie ; le liquide, enfin, tenant de l'acide salicylique à 1 : 250 exigea plus de vingt-quatre heures.

En comparant ces divers essais digestifs, j'arrive aux conclusions suivantes :

L'acide salicylique dilué dans la proportion de 1 : 1000 réduit des trois quarts les effets digestifs de la pepsine ; elle n'agit donc plus qu'avec le quart de sa force primitive. L'acide salicylique étendu dans la proportion de 1 : 250 supprime presque complétement l'action digestive de la pepsine. L'acide phénique entrave aussi l'action de la pepsine ; cependant, pour une dilution de 1 : 500, la diminution ne dépasse pas la moitié des effets ordinaires de la pepsine ; pour une concentration même de 1 : 100, la force digestive n'est pas complétement supprimée.

Ce fait physiologique ne concorde pas avec l'action de l'acide salicylique dans l'organisme : le professeur Kolbe a eu la bonté de m'écrire que, pendant plusieurs jours, il a pris une dose quotidienne de 1 gramme à 1gr.5 d'acide salicylique, sans en éprouver d'effet désagréable ; j'ai moi-même pris à plusieurs reprises 0gr.25-0gr.5 d'acide salicylique sans éprouver de troubles dans la digestion ; j'ai même donné journellement à des lapins 0gr.5 d'acide salicylique par doses de 0gr.1, sans remarquer chez ces animaux une diminution d'appétit. Je ne puis expliquer cette contradiction autrement que par la rapide élimination de l'acide salicylique de l'organisme ; deux heures après l'ingestion, j'ai constaté, au moyen de la réaction au perchlorure de fer, la présence de l'acide salicylique dans l'urine ; douze heures après l'ingestion, la réaction avait déjà cessé de se manifester.

En comparant ces expériences, on voit que l'acide salicylique entrave énergiquement la fermentation et la putréfaction, et qu'il neutralise l'action des ferments inorganisés bien plus fortement que l'acide phénique lui-même. Pour expliquer ces phénomènes, je suppose que l'acide salicylique agit par son acidité autant que par ses propriétés antifermentescibles ; ce sont là deux effets qui s'additionnent en quelque sorte ; le phénol, au contraire, ne présente pas de réaction acide.

J'ai l'intention de développer dans un journal de médecine mon opinion sur l'emploi thérapeutique de l'acide salicylique et de proposer quelques applications que j'ai en vue.

Je citerai, pour terminer, une réaction remarquable de cet acide.

On sait que lorsqu'on chauffe un mélange de dissolutions d'acide oxalique et d'acide iodique, il se dégage bientôt de l'acide carbonique et que de l'iode est mis en liberté. Millon a constaté qu'une trace d'acide prussique empêche complétement cette réaction. L'action si énergique de l'acide salicylique sur les ferments m'inspira l'idée de rechercher si cet acide ne produirait pas, en présence du mélange en question, le même effet que l'acide prussique. J'ai constaté qu'on ne met pas même une trace d'iode en liberté, en ajoutant une trace d'acide salicylique, — bien moins de $\frac{1}{1000}$ — au mélange froid des dissolutions d'acide oxalique et d'acide iodique.

D'autres acides, tels que l'acide benzoïque, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide succinique, etc., n'entravent pas plus cette réaction que ne le fait l'acide phénique.

J'avais supposé qu'il y avait peut-être solidarité entre la propriété d'entraver la réaction susdite et celle de neutraliser les ferments. L'expérience a prouvé qu'il n'en est pas ainsi ;

car l'acide paraoxybenzoïque (1), isomère avec l'acide salicylique, mais dépourvu de propriétés antiseptiques, empêche, comme ce dernier, la réduction de l'acide iodique par l'acide oxalique. Quoi qu'il en soit, la réaction susdite est intéressante.

(*Journal de H. Kolbe*, n° 19, 1874.)

PRÉPARATION DE L'ACIDE FORMIQUE TRÈS-CONCENTRÉ

AU MOYEN DE L'ACIDE OXALIQUE DÉSHYDRATÉ ET D'UN ALCOOL POLYATOMIQUE PROPREMENT DIT.

Par M. Lorin, préparateur de chimie industrielle à l'École centrale.

I. — J'ai indiqué que la préparation de l'acide formique à 56 pour 100 est continue et régulière avec l'acide oxalique ordinaire et un alcool polyatomique proprement dit, et j'ai obtenu cet acide au titre moyen de 75 par distillation et à son maximum de concentration par l'action de l'acide oxalique déshydraté sur l'acide formique déjà concentré. L'expérience suivante que j'ai faite a permis d'apprécier le nouveau mode de préparation de l'acide formique au point de vue industriel.

On a fait réagir $1^k.120$ de glycérine et 3 kilogrammes d'acide oxalique ordinaire en poudre, et l'opération a été continuée par des additions successives de cet acide, le matin et le soir, en quantités telles que le niveau primitif du mélange fût atteint et autant que possible maintenu, en ayant d'ailleurs la précaution de laisser refroidir un peu la cornue avant chaque addition. Les résultats ont été tels que $65^k.250$ d'acide oxalique ordinaire ont fourni $42^k.140$ d'acide formique au titre moyen 54.5 et représentant $23^k.004$ d'acide formique vrai. Théoriquement, on aurait dû avoir $23^k.639$ de cet acide, en tenant compte du résidu solide, environ un $^1/_2$ kilogramme. Cette différence très-petite s'atténue par la saturation de la glycérine, l'entraînement mécanique, etc. L'eau de cristallisation de l'acide oxalique devait peser $18^k.5$; or on a trouvé $19^k.136$, avec le poids de l'eau d'éthérification de la glycérine. Aussi bien les produits volatils que les queues provenant de la distillation ménagée et méthodique de l'acide formique brut, faite en vue de sa purification, ont prouvé que cet acide était relativement d'une grande pureté. *Mais ce qui est surtout digne de remarque dans cette longue opération, c'est que la propriété éthérifiante du résidu liquide de la fin était loin d'être épuisée. Le seul motif qui a fait interrompre* l'opération, c'est qu'elle devenait trop coûteuse.

Les résultats ont donc vérifié, d'une manière aussi parfaite que possible, les idées théoriques qui avaient présidé au nouveau mode de préparation de l'acide formique, *résultats qui ne permettent plus de considérer le dédoublement de l'acide oxalique en eau et en acides carbonique et formique, en présence de certaines matières sucrées, comme un des phénomènes de contact des plus nets, mais qui vérifient une extension des lois de l'éthérification énoncées par Péan de Saint-Gilles et M. Berthelot, savoir : combinaison lente et progressive, incomplète et tendant vers une limite.*

II. — En résumé, l'action de l'acide oxalique sur les alcools polyatomiques proprement dits a de l'analogie avec celle de l'acide sulfurique sur les alcools monoatomiques, mais il y a entre les deux genres de phénomènes cette différence capitale : que l'acide sulfurique est le corps passif en quelque sorte et permanent, et l'alcool atomique le corps variable qui s'élimine ; tandis que pour l'acide oxalique, c'est l'alcool polyatomique qui devient le corps permanent, et c'est l'acide oxalique qui est le corps variable et qui s'élimine sous la forme de ses composants volatils. Avec l'acide sulfurique, on a de l'éther hydrique indéfiniment; avec l'alcool polyatomique proprement dit, on a de l'acide formique indéfiniment. Enfin, une autre

---

(1) Le professeur Kolbe a eu la bonté de me donner un peu d'acide paraoxybenzoïque pur pour cet essai.

différence également caractéristique, c'est que si tous les alcools monoatomiques peuvent donner des éthers hydriques ou mixtes avec l'acide sulfurique, etc., l'acide oxalique est le seul qui présente l'éthérification signalée dans cette note (1). J'espère pouvoir indiquer les limites de cette analogie.

III. — Indépendamment de la préparation industrielle de l'acide formique, ces recherches ont été l'occasion d'affirmer l'existence de deux nouvelles classes d'éthers des alcools polyatomiques proprement dits, formines et oxalines, et de caractéristiques faciles de ces alcools. Il restait d'abord à mettre plus en évidence le rôle de l'eau, qui assure la perpétuité du phénomène d'éthérification. Pour le présent, je ne m'attache qu'à l'influence de l'eau de cristallisation de l'acide oxalique.

Dans la longue opération que j'ai citée, la distillation n'ayant pu donner de l'acide formique à un titre supérieur à 77.5, j'ai été conduit à faire agir l'acide oxalique déshydraté sur un alcool polyatomique proprement dit, l'expérience devant décider si l'acide formique, à un très-grand degré de concentration, peut être obtenu ou non, *de premier jet*, *avec* cet acide oxalique. Toutes les expériences ont prouvé que le sens des phénomènes indiqués plus haut, pour l'acide oxalique ordinaire, restait absolument le même, c'est-à-dire : que l'acide oxalique déshydraté se décompose, et d'une manière rigoureuse, en acide formique et en acide carbonique ; que la saturation de l'alcool polyatomique est progressive, rapide et complète ; que cette saturation a lieu avec une élimination d'eau proportionnelle à la quantité d'acide formique restant dans la cornue ; que la richesse de l'acide formique éliminé va en croissant jusqu'à une limite qui n'est pas et ne peut pas être celle de l'acide formique cristallisable, mais qui en est assez voisine, puisqu'on peut la fixer, au moins dans ces premières recherches, d'une manière courante, à 90-93 pour 100 en acide formique vrai. Toutefois, la continuité de l'éthérification n'est pas absolue comme dans le procédé précédent. A cet égard, et pour fixer d'ailleurs les idées, voici les résultats obtenus dans deux séries d'opérations, la première série comme étude préliminaire, la seconde comme application au nouveau mode de préparation de l'acide formique très-concentré.

IV. — On a opéré d'abord avec 100 de glycérine et par additions successives de 100 grammes d'acide oxalique déshydraté. On a obtenu 730 grammes d'acide aqueux contenant 603 d'acide vrai. En ne tenant pas compte des premiers acides, le titre moyen s'est trouvé 88. Une des additions de 100 d'acide a fourni 52 d'acide aqueux contenant 47.5 d'acide vrai.

V. *Préparation.* (Voir le tableau ci-après.)

Avec 3070 d'acide formique aqueux et 2583 d'acide vrai, on a le titre moyen 84.14 et 87.1 en défalquant l'acide des trois premières opérations. En tenant compte de toutes les causes de pertes, on retrouve presque intégralement le poids de l'acide oxalique employé.

VI. *Pratique du nouveau procédé.* — Dans une cornue un peu grande et à col étiré, on introduit la glycérine blanche qu'on peut concentrer par la chaleur, avant l'addition de l'acide oxalique déshydraté et en poudre. On chauffe au bain-marie. La décomposition, comme avec l'acide oxalique ordinaire, a lieu vers 80 degrés ; mais elle s'accélère beaucoup plus par une légère élévation de température, et à 87 degrés, le liquide est couvert d'une couche bulleuse de un demi-centimètre d'épaisseur. Lorsque la décomposition s'est ralentie, on ajoute de l'acide oxalique, et ainsi de suite, sans qu'il soit nécessaire d'attendre que l'acide formique produit soit éliminé ; au contraire, il est préférable de faire cette élimination en continuant au bain-marie, ou du moins en ne dépassant guère 100 degrés. Un boursouflement se produit-il, on éteint en renversant la cornue au besoin, et on attend que la masse soit tombée, ce qui arrive bientôt ; en tout cas il suffit de cohober, l'opération n'est pas perdue. On pourrait éviter l'épuisement par l'addition, de temps à autre, d'une petite portion de glycérine. Le procédé pourrait aussi se pratiquer en partant de la monoformine brute de cet alcool. Enfin, la distillation de l'acide formique, limpide et très-fumant, permet de le purifier complétement

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XXIX, p. 371, et *Bulletin de la Société chimique*, 1873, t. II, p. 241.

et d'élever son titre de 4 à 5 pour 100, pour le premier tiers qui passe. Dans une opération, l'acide a été absolument pur de produits allyliques et titrait 94 pour 100 en acide formique vrai. Ce résultat dispense d'exagérer la déshydratation de l'acide oxalique que j'ai faite avec l'étuve de M. Viessnegg (1).

Résultats avec 335 de glycérine.

TITRE	ACIDE AQUEUX	ACIDE VRAI	ACIDE OXALIQUE
16.9	34	5.65	108
58.3	156	91	250
76	196	149	475
83.2	178	148	440
88.8	134	119	655
89.2	277	247	400
91.4	175	160	610
81.5	130	106	645
88.2	150	132.3	»
84.3	240	202.2	305
87.2	371	323.5	320
88.9	146	130	255
91	171	155.6	440
87.3	343	299.5	385
87.3	146	127.5	460
83.6	40	33.44	90
83.6	65	54.28	100
80	25	20	60
84	86	72.2	228
	3063	2576.17	6218

VII. — On obtient de suite de l'acide formique très-concentré avec l'acide oxalique déshydraté et un alcool polyatomique proprement dit, tel encore que la mannite ou plutôt la monoformine brute, l'érythrite, le glycol, etc. En particulier, la combinaison du glycol avec l'acide oxalique déshydraté se fait avec une production de chaleur très-remarquable, production qui, si elle avait lieu avec les autres glycols, suffirait à elle seule de caractère pour distinguer de suite les alcools diatomiques de tous les autres alcools, monoatomiques ou polyatomiques. La même remarque a lieu par l'acide formique. Le glycol a donné, dans un seul cas, de l'acide formique a 97.5. Les monoformines et les formines saturées, diformine pour le glycol, triformine pour la glycérine, etc., et aussi les oxalines, s'obtiendront, et mieux, avec l'acide oxalique déshydraté.

VIII. — La propriété de cet acide de se décomposer rigoureusement en acide carbonique et en acide formique devient une caractéristique réciproque de ce corps et d'un alcool polyatomique proprement dit. D'accord avec d'autres données expérimentales, elle n'est pas favorable a la génération synthétique de l'acide formique au moyen de l'oxyde de carbone naissant de l'acide oxalique et se combinant avec l'eau sous l'influence de la glycérine. Une dernière remarque, c'est que par le nouveau procédé de sa préparation, l'acide formique est le seul corps de la chimie organique qui s'obtienne immédiatement très-concentré et à l'état de pureté.

Ces recherches sont continuées au laboratoire des hautes études de l'Ecole centrale.

(1) Le résidu peut être conservé, dans la cornue bouchée, par une préparation rapide d'acide formique à un moment donné.

FABRICATION DE LA BIÈRE.

Nous avons terminé, dans notre livraison de juillet dernier, la longue étude du docteur Graham sur la fabrication de la bière au point de vue chimique. Nous croyons devoir, pour la rendre plus complète encore, y ajouter une autre étude dont l'Exposition de Vienne a été l'origine et la cause.

Nous allons donc extraire du rapport officiel français la plus grande partie de l'article de M. Aimé Girard, professeur au Conservatoire des arts et métiers, membre du jury pour le groupe IX (verrerie et céramique), et qui est relatif à la bière.

Cette étude, comme il le remarque lui-même, appartenait au groupe IV (substances alimentaires), et il n'est devenu collaborateur de cette section que sur l'invitation de MM. les commissaires généraux qui n'avaient ni le temps, ni les moyens d'aborder ce sujet dans leur rapport. Ce que nous avons supprimé de l'article de M. Aimé Girard, quoique très-curieux au point de vue de la statistique, n'est pas indispensable aux fabricants. Dr Q.

DE LA FABRICATION DE LA BIÈRE EN GÉNÉRAL.

La fabrication de la bière traverse, en ce moment, une phase remarquable de transformation. Après avoir longtemps vécu de procédés rontiniers dont le temps avait seul consacré la valeur, elle appelle aujourd'hui la science à son aide. Les savants les plus distingués répondent à son appel, et, dans les pays où la bière est la boisson principale de la population, on voit dès aujourd'hui s'élever d'importantes écoles de brasseurs, où l'instruction scientifique chemine constamment côte à côte avec l'enseignement pratique.

C'est là une alliance heureuse, dont mainte industrie déjà sait tirer des profits considérables, et dont la brasserie ne peut manquer de ressentir bientôt les heureux effets.

L'époque actuelle lui est, d'ailleurs, particulièrement favorable; les modifications variées que la matière organique subit sous l'influence de ces agents si longtemps mystérieux auxquels on a donné le nom générique de ferments, les fermentations, en un mot, ont été, dans ces dernières années, l'objet des travaux les plus remarquables, et le nom de M. Pasteur a vu, à la suite de ces travaux, grandir encore sa célébrité.

Aujourd'hui nous savons, à n'en pas douter, que, si la transformation de la matière amylacée en produits solubles, en dextrine et en sucre, s'opère sous une influence encore mal définie, au contact d'un agent inorganisé, la diastase, dont l'action est en somme comparable à celle des acides ou de certains sels, nous savons, dis-je, que toutes les fermentations proprement dites de la matière soluble ainsi engendrée ont pour cause première le développement vital de certains organismes extrêmement simples et de dimensions microscopiques. C'est à ces petits organismes qu'appartient en propre le nom de *ferments*, et ce sont eux qui, au cours de leur existence, engendrent ici l'alcool et l'acide carbonique, là l'acide lactique, ailleurs l'acide butyrique, dans certaines circonstances enfin ces matières encore peu connues qui altèrent la saveur primitive du produit fermenté, qui rendent le vin amer, qui le font tourner, qui aigrissent la bière, etc.

Et comme, ainsi que l'ont nettement établi les belles découvertes de M. Pasteur, ces divers ferments ont les uns et les autres des conditions de vitalité spéciales, comme l'un meurt là précisément où l'autre vit, la science, en réalité, offre à l'industrie des boissons fermentées le moyen d'obtenir avec les matières premières des produits différents comme goût, comme parfum, le moyen, en un mot, de diriger la fermentation à son gré, en la plaçant dans les conditions précises qui conviennent au développement vital de tel ou tel organisme.

Appliquées avec méthode à l'industrie de la brasserie, les conséquences qui découlent des travaux auxquels je viens de faire allusion ont permis, dans ces derniers temps, d'expliquer la supériorité des bières obtenues à basse température, c'est-à-dire des bières allemandes et

surtout des bières autrichiennes, et, d'un autre côté, elles ont donné naissance à un procédé de fabrication nouveau, dont la valeur théorique est indiscutable, et dont la réalisation pratique, poursuivie activement par M. Pasteur lui-même, subit, en ce moment même, l'épreuve industrielle; j'insisterai successivement sur ces deux points de vue.

Mais, avant d'aborder l'étude des deux questions qui dominent aujourd'hui l'industrie de la brasserie tout entière, il est peut-être nécessaire de rappeler rapidement les principes sur lesquels cette industrie repose, d'en indiquer l'importance commerciale, et de définir enfin les produits si différents entre eux auxquels elle aboutit, dans les diverses contrées où la consommation de la bière est le plus développée. Par une circonstance singulière, en effet, l'industrie si importante de la brasserie n'a été l'objet d'aucune étude dans les Rapports des grandes Expositions internationales antérieures à 1873, et, si l'on en excepte une note succincte jointe par mon savant prédécesseur, M. Payen, au rapport de 1867, on ne saurait rien trouver sur cette question dans les écrits si intéressants que ces Expositions ont laissés après elles.

Principes de la fabricatian de la bière. — De toute antiquité, l'homme a connu la bière; son usage a certainement précédé l'usage du vin, et la découverte en a dû être tout accidentelle.

Les grains des céréales, alors surtout qu'ils ont subi un commencement de germination, deviennent aisément, au contact de l'eau tiède, l'objet de modifications remarquables. La matière amylacée qu'ils renferment, saccharifiée, solubilisée par la diastase que la germination a formée, donne bientôt naissance, dans ce cas, à un moût sucré qui lui-même, sous l'influence de la levûre dont l'air lui apporte incessamment les germes, se transforme rapidement en une boisson fermentée, alcoolique et gommeuse à la fois. Cette boisson, c'est la bière.

Tels sont les phénomènes successifs qui, par leur développement fortuit, ont jadis fait connaître à l'homme cette boisson si recherchée; tels sont également les phénomènes dont le développement intentionnel constitue la fabrication moderne de la bière.

Ces phénomènes, la pratique et l'expérience en ont peu à peu réglementé les conditions, et c'est en les coordonnant, en régularisant leur allure que, depuis des siècles déjà, elles ont constitué une industrie puissante, l'industrie de la brasserie.

A chacune des phases que je viens d'indiquer rapidement correspond, dans l'usine, une opération spéciale, et l'on y distingue successivement : le *maltage*, c'est-à-dire la germination des grains; le *brassage*, qui a pour but la saccharification de la matière amylacée par l'action combinée de l'eau tiède et de la diastase; la *coction*, qu'accompagne le *houblonnage*, et enfin la *fermentation*.

Toutes les céréales peuvent être indistinctement employées à la fabrication de la bière; le seigle comme le blé, l'avoine comme l'orge, peuvent donner naissance à des bières de qualités diverses; mais de toutes ces céréales, celle qui, par sa constitution physique, comme par sa composition chimique, se prête le mieux aux opérations que la brasserie comporte, c'est l'orge, et c'est, par conséquent, au moyen de l'orge que nous verrons préparer, dans le monde entier, les bières de bonne qualité.

Mouillée d'abord, imprégnée d'eau dans toute sa masse, l'orge est abandonnée dans de vastes pièces, généralement obscures, que l'on désigne sous le nom de *germoirs*. Là, étendue sur le sol, en couches d'épaisseur variable suivant la saison et la température, mais mesurant, dans les conditions moyennes, de 12 à 15 centimètres, elle entre rapidement en germination; les radicelles s'échappent du grain, et la gemmule, la plumule, comme le brasseur la nomme, s'allonge sous le péricarpe, du côté opposé au sillon qui partage le grain en deux lobes égaux et symétriques.

En même temps une évolution singulière de la matière s'accomplit au sein de ce grain; tout autour de l'embryon, au point d'où s'échappent à la fois les radicelles et la plumule, se développe une matière azotée, diastase pour les uns, maltine pour les autres, matière qui n'est autre que l'agent auquel appartient la propriété de tranformer, au contact de l'eau tiède, l'amidon en dextrine et en sucre.

Aussitôt que la plumule atteint, dans sa longueur, les trois quarts de la longueur du grain, la germination est arrêtée brusquement ; la pousser plus avant, en effet, ce serait détruire, sans utilité, une portion notable de l'amidon, et déjà le grain renferme dans ses tissus une quantité de diastase suffisante pour saccharifier toute la matière amylacée dont ses cellules sont gorgées. La première phase de la fabrication est terminée, l'orge est devenue *malt*, le rôle du brasseur va commencer.

Mais, comme le malt, en général, n'est soumis au brassage qu'un certain temps après sa préparation, il devient nécessaire, à partir de ce moment, d'entraver le développement ultérieur de la germination ; c'est au feu que le brasseur demande de déterminer cet arrêt. Dans une vaste chambre mesurant quelquefois 15 et 20 mètres de hauteur, sont disposés l'un au-dessus de l'autre deux planchers à jour, faits de toile métallique ou de tôle perforée, à travers lesquels s'élève un courant d'air chauffé, suivant les circonstances, de 35 à 70 degrés. Cette chambre, c'est la *touraille ;* étalé sur les planchers, soumis à l'action de l'air chaud qui le traverse, le malt perd rapidement, dans ces conditions, sa puissance germinative, et la conservation, par suite, s'en trouve définitivement assurée.

Pour malter, il faut beaucoup d'art, mais pour brasser, c'est-à-dire pour utiliser les matériaux que le malt contient, il ne faut davantage encore.

Dans ce malt, en effet, l'analyse chimique révélerait maintenant la présence, d'un côté, d'une grande quantité d'amidon inaltéré, mélangé d'une proportion de dextrine et de sucre déjà formés, et, d'un autre, de la diastase. Mettre l'amidon inaltéré en contact intime avec cette diastase, tel est le but que le brasseur poursuit. L'eau, naturellement, sera le véhicule à l'aide duquel il atteindra ce but, mais à ce moment de sérieuses difficultés se présentent. Au contact de l'eau froide, en effet, la matière amylacée, l'amidon, ne se laisse attaquer par la diastase, transformer en dextrine et en sucre, qu'avec une extrême lenteur. L'eau doit donc être chauffée, mais il faut se garder qu'elle le soit trop, car, à 72 degrés, la diastase se coagule, devient inerte et perd, par suite, toute son énergie saccharifiante. De là, pour le brasseur, la nécessité d'opérer avec précaution. Il évite, avec soin, d'atteindre du premier coup la température que je viens d'indiquer ; c'est seulement par des affusions successives qu'il y parvient, et de la façon dont ces affusions sont faites résultent deux méthodes différentes de brassage.

La première, que l'on désigne sous le nom de *méthode par infusion*, est employée, à l'exclusion de toute autre, par la brasserie anglaise, c'est à son aide que s'obtiennent l'ale, le porter, le stout, etc. L'ancienne brasserie française l'employait aussi, et on la trouve, aujourd'hui encore, en usage à Lyon, dans le Nord, etc. Elle consiste, comme l'indique son nom, à faire infuser le malt moulu dans de l'eau préalablement échauffée, et comprend, en général, deux trempes ou infusions successives.

Pour la mettre en pratique, on *brasse*, c'est-à-dire on agite vivement dans la *cuve-matière* le malt moulu et déjà délayé à l'eau froide, avec de l'eau préalablement chauffée à un degré tel que la température du mélange tout entier puisse, pendant une heure ou deux, se maintenir vers 52 ou 55 degrés centigrades, quelquefois, comme en Angleterre, vers 60 ou 65 degrés. Brassé, autrefois, à l'aide de fourches ou fourquets, aujourd'hui au moyen d'agitateurs mécaniques, au contact de cette eau, le malt se transforme rapidement, la diastase se dissout, l'amidon se gonfle, devient attaquable, et le moût sucré se produit. Bientôt l'action est terminée, le moût est écoulé hors de la cuve, et le résidu que celle-ci contient, la *drèche*, est recouvert d'une nouvelle quantité d'eau, presque bouillante, qui en élève la température à 70 degrés environ, et à l'aide de laquelle on procède à une deuxième infusion dont le produit s'en va rejoindre le moût que la première a fourni.

Toute différente est la deuxième méthode.

Celle-ci, qu'habituellement on désigne sous le nom de *méthode par décoction*, consiste, au contraire, à faire cuire le malt, partiellement au moins, avec le moût auquel il donne naissance. Là, les affusions, les trempes sont plus nombreuses que dans la première méthode, on en compte trois, quatre et même quelquefois jusqu'à cinq ; le brassage est commencé à plus basse température, et enfin (c'est là ce qui caractérise la méthode, ce qui lui donne son nom), les affusions successives sont faites, non pas au moyen d'eau neuve préalablement

échauffée, mais au moyen du moût lui-même, qui, par portions successives, est conduit dans une chaudière spéciale, où, trouble, mélangé à la drèche, il est porté rapidement à l'ébullition et devient ainsi le liquide réchauffeur qui doit achever la saccharification.

Cette méthode est, à coup sûr, la plus répandue aujourd'hui; les brasseurs de l'Allemagne, de l'Autriche, n'en emploient pas d'autre, et nos grandes brasseries françaises l'ont aujourd'hui généralemet adoptée. En parlant de la brasserie autrichienne, j'en donnerai tout à l'heure une description plus complète.

Quoi qu'il en soit, le moût, au sortir de la cuve-matière, emporte, entièrement transformés en produits nouveaux, et la matière amylacée et les substances protéiques que le grain de l'orge contenait à l'origine. Dans ce moût on chercherait en vain de l'amidon, mais on y trouverait, maintenant, du sucre, de la dextrine ou gomme d'amidon, et enfin des matières azotées solubles.

De ces matières azotées, les unes doivent rester en dissolution dans la bière et contribuer à faire d'elle une boisson nutritive, les autres doivent être éliminées.

Une autre opération doit, en outre, prendre place, à ce moment, c'est celle qui consiste à houblonner la bière, c'est-à-dire à lui communiquer, par l'addition des fleurs du houblon, d'une part une légère amertume qui en rende la conservation plus facile, d'une autre le parfum spécial que le consommateur recherche. C'est par la coction que l'on obtient ce double résultat; pendant deux heures, trois heures quelquefois, le moût, clair alors, débarrassé de sa drèche, est soumis à l'ébullition dans des chaudières spéciales, le plus souvent chauffées à feu nu, et là additionné de la quantité de houblon nécessaire pour l'aromatiser.

La dernière phase de la fabrication de la bière commence ensuite, et cette phase est, à coup sûr, la plus délicate, la plus difficile de toute cette industrie, je veux parler de la fermentation, c'est-à-dire de l'opération par laquelle, sous l'influence de la levûre de bière, le sucre contenu dans le moût se transforme en alcool et en acide carbonique, tandis que la dextrine reste dans le liquide, fixée, inaltérée, constituant, avec les matières azotées non consommées par la vie de la levûre, l'élément solide que la bière doit toujours tenir en dissolution.

La fermentation peut s'accomplir dans deux conditions tout à fait différentes, et qui, l'une et l'autre aussi, conduisent à des résultats tout à fait différents : on peut faire fermenter à la température ordinaire, à 15, 18 et même 20 degrés; ou bien, au contraire, faire fermenter à une température relativement très-basse, à 4 ou 5 degrés au-dessus de zéro. De ces deux manières de faire résultent, d'une part, la méthode dite par fermentation haute, et, d'une autre, la méthode dite par fermentation basse. De la première naissent les bières anglaises, les anciennes bières françaises, etc. ; de la seconde naissent les bières allemandes, les bières autrichiennes, et aussi la plupart des bières que l'on fabrique en France aujourd'hui.

Que l'on suive, d'ailleurs, l'une ou l'autre, peu importe ; le moût, au sortir des cuves, doit être refroidi. Pour obtenir ce résultat, on l'étend d'abord dans de grands bacs plats situés aux étages supérieurs de l'usine. Là, en quelques heures, il retombe à la température ambiante; si la fabrication a lieu en hiver, cette température est nécessairement assez basse pour que la fermentation puisse immédiatement être mise en train; mais, si l'on opère en été, il est nécessaire de soumettre le moût à un refroidissement artificiel. On emploie, dans ce but, des appareils de forme variée, mais qui tous reposent sur la circulation en sens contraire de deux courants liquides dont l'un entoure une série de tuyaux métalliques à l'intérieur desquels s'écoule le second; le moût encore chaud fournit l'un de ces courants, l'autre est fourni par de l'eau froide.

C'est au cours de ce refroidissement que commencent à apparaître les différences qui caractérisent, d'une part, la méthode par fermentation haute, et, d'une autre, la méthode par fermentation basse. Lorsqu'on veut suivre la première, il suffit de faire traverser le refroidisseur par de l'eau de puits marquant 11 ou 12 degrés; mais lorsqu'on veut faire usage de la seconde, il faut substituer à ce liquide de l'eau qui ait préalablement traversé de grandes masses de glace, et dont la température se soit, de ce fait, abaissée de 2 ou 3 degrés.

Et c'est ainsi que, pour la première fois, intervient dans la fabrication la glace que, doré-

navant, il convient de considérer comme l'agent essentiel de la production des bières supérieures.

Lorsqu'enfin le moût est refroidi à température convenable, on l'entonne, c'est-à-dire qu'on l'introduit dans les cuves où sa fermentation doit s'accomplir. Tantôt, comme en Angleterre, alors qu'on opère par fermentation haute, les cuves sont d'immenses capacités, véritables maisons en bois dont la hauteur occupe trois étages; tantôt, au contraire, comme en Autriche, et lorsqu'on opère par fermentation basse, ce sont des vases de petite dimension, en bois également, et qui rarement contiennent plus de 30 à 35 hectolitres.

Là le moût, refroidi à la température qu'il convient, à 14 degrés dans le premier cas, à 2 ou 3 degrés dans le second, est mis en levain par l'addition d'une quantité déterminée de levûre provenant d'une opération précédente.

Bientôt la fermentation se déclare, le liquide entre en effervescence, et des bulles nombreuses d'acide carbonique viennent crever à la surface, tandis que le moût se trouble par la fermentation d'une quantité nouvelle de levûre, et que peu à peu le sucre qu'il contient fait place à l'alcool.

Sous l'influence de cette fermentation, la température de la masse s'élève spontanément. Dans le premier cas, le brasseur ne s'en occupe en aucune façon, mais dans le second il combat avec énergie cet échauffement. Qu'il laisse, en effet, la température monter à 10 ou 12 degrés seulement, et la bière obtenue dans ces circonstances sera dépourvue des qualités que la fermentation à froid lui assure. Aussi aura-t-il soin de refroidir constamment le moût en fermentation, soit au moyen de serpentins qui y seront noyés, et à travers lesquels il fera circuler continûment un courant d'eau glacée, soit au moyen de nacelles, de *nageurs* (c'est le terme technique) remplis de glace, et qui, librement suspendus au sein du liquide, constamment déplacés par les courants que crée le dégagement du gaz acide carbonique, en maintiennent régulièrement toutes les parties à la température de 5 ou 6 degrés tout au plus.

Trois ou quatre jours, si l'on opère à la température ordinaire, quinze à vingt jours, si l'on opère par refroidissement, seront nécessaires pour achever la fermentation principale; au bout de ce temps, la bière sera faite; cependant elle ne saurait être, dès ce moment, livrée au consommateur. D'une part, en effet, elle est trouble; d'une autre, la transformation du sucre en alcool n'a point encore atteint son maximum.

Pour l'éclaircir, comme aussi pour pousser cette transformation plus avant, on l'abandonne dans des caves dont la fraîcheur naturelle suffit lorsqu'on est en face de bières obtenues par fermentation haute et destinées à une consommation prochaine, mais qu'il est nécessaire de maintenir, au moyen de masses énormes de glace, à la température de 1 ou 2 degrés, lorsqu'il s'agit de bières obtenues par fermentation basse, et surtout de bière de garde.

C'est dans ces caves que la bière, se perfectionnant peu à peu, attend le moment où elle doit être livrée à la consommation.

Tels sont, en résumé, les principes sur lesquels repose l'industrie de la brasserie, principes qu'il m'a paru utile de rappeler ici rapidement, afin de mieux faire ressortir le caractère spécial des procédés sur lesquels semble devoir se fixer le choix de la brasserie moderne.

Des diverses qualités de bières. — Ce serait se tromper étrangement que d'attribuer aux bières consommées dans les diverses contrées où elles se fabriquent des qualités de même nature. Les bières diffèrent entre elles au moins autant que les vins, et aux habitudes de chaque localité correspondent des produits de goûts et de compositions divers.

J'ai pensé qu'il y aurait un certain intérêt, au moment où la question de la brasserie prend une si grande importance, à comparer entre elles, sous le rapport de la composition d'abord, sous le rapport des qualités ensuite, quelques-unes des bières dont l'usage est le plus répandu dans les pays de grande consommation. L'analyse de ces boissons a été faite mainte et mainte fois par des chimistes distingués, mais les résultats obtenus par ces chimistes, à des époques diverses, sur des produits dont l'origine était incomplétement déterminée, ne sont pas, en réalité, absolument comparables entre eux; aussi, pour remplir le

but que je viens d'indiquer, m'a-t-il semblé préférable de me procurer, au même moment, un certain nombre de bières d'origines diverses, mais certaines, pour, ensuite, les soumettre à une analyse nouvelle. L'étude d'échantillon pris ainsi directement dans le commerce offre, à coup sûr, plus de garanties encore que celle des produits de qualité peut-être exceptionnelle que j'aurais pu recueillir dans les galeries de l'Exposition.

Cette étude, forcément sommaire, n'a porté que sur deux points, le dosage de l'alcool d'une part, des matières solides ou extractives de l'autre; ce sont là, du reste, les éléments essentiels de la qualité des bières; de la richesse en alcool dépend le ton, le montant de la boisson; de la richesse en matières extractives dépend cette sensation particulière de plein qu'elle cause dans la bouche, sensation que l'on caractérise d'habitude en disant d'une bière qu'elle n'a ou qu'elle n'a pas de bouche.

Mais il est d'autres qualités que l'analyse chimique est impuissante à déterminer, parce que, malgré leur importance, elles découlent de causes indéfiniment petites : ce sont les qualités de goût et de parfum dont il faut aller chercher l'origine surtout dans la nature et le mode de travail des orges et des houblons employés à la fabrication.

Quoi qu'il en soit, je dirai rapidement quelles sont les principales sorte de bières qu'offrent aux consommateurs les brasseries des différentes contrées européennes; j'aurai soin de joindre à l'indication de leur caractère les résultats que leur analyse a fournis.

Les bières que l'on consomme en Bavière, en Wurtemberg, et même, on peut le dire, dans toute l'Allemagne, sont des bières généralement fortes, de très-bonne qualité, quelquefois cependant un peu lourdes; lorsqu'elles sont destinées à la consommation locale, elles renferment de 4 à 4 $^1/_2$ pour 100 d'alcool, et de 60 à 90 grammes de matières extractives par litre; mais souvent aussi leur teneur en alcool s'élève notablement au-dessus du chiffre que je viens d'indiquer, et il n'est pas rare de voir consommer en Bavière des bières riches à 5, 6 et même 7 pour 100 d'alcool; les bières destinées à l'exportation sont généralement aussi dans ce cas. Celles-ci, pour la plupart du moins, sont, en outre, d'une très-grande amertume, le brasseur ayant soin, pour en assurer la conservation, d'augmenter dans une large mesure la proportion du houblon. Les bières bavaroises se présentent d'habitude avec une couleur jaune foncé due à l'emploi de malts fortement touraillés; quelquefois même elles se montrent franchement brunes, et sont alors colorées au caramel. Ce sont toutes bières obtenues par fermentation basse, c'est-à-dire dans des conditions telles que la température du liquide, depuis le moment où il entre en consommation, ne dépasse pas 7 à 8 degrés centigrades.

Je joins ici l'analyse faite récemment sur des produits d'origine certaine et provenant de brasseries bavaroises :

	Alcool pour 100.	Extrait par litre.
	—	—
Culmbach	7.5	79.50
Nuremberg	4.6	66.46
Munich	4.3	65.50

Les bières belges, qui, lorsqu'on se place au point de vue exclusif de l'importance commerciale, se présentent immédiatement après les bières allemandes, sont toutes différentes de celles-ci par leur goût comme par leur composition. On en connaît des variétés pour ainsi dire infinies : le faro, le lambic, l'uytzet, etc.; toutes sont caractérisées par ce fait, qu'elles ne sont pas mises en levain, et que leur fermentation, se déclarant spontanément, abandonnée ensuite à elle-même, va se poursuivant lentement, peu à peu, pendant deux ou trois années; si bien que, dans ces conditions, on voit, au bout d'un certain temps, le moût, obéissant aux lois naturelles, passer de la fermentation alcoolique à la fermentation acide, et que toutes ces bières, en fin de compte, se présentent au consommateur alors que, déjà, elles se sont aigries et renferment, à côté d'une certaine quantité d'alcool non encore détruit, des proportions notables d'acide acétique et d'acide lactique. Les bières belges, en un mot, ne sauraient être mieux comparées qu'au cidre de notre Normandie, alors que, la saison s'avançant, il a commencé de s'aigrir; les bières de cette sorte se rencontrent également dans le nord de la France.

Voici, du reste, la composition que l'analyse assigne à celles qui, parmi ces bières, sont les plus recherchées, le lambic et le faro :

	Alcool pour 100.	Extrait par litre.
Lambic de Bruxelles	5.8	36.8
Faro de Bruxelles	4.9	36.3

Nous rencontrons ensuite les bières anglaises; ce sont, chacun le sait, des bières renommées et renommées avec raison; elles sont fortes, alcooliques comme des vins, admirablement fabriquées. On ne saurait, en somme, leur adresser qu'un seul défaut, c'est l'exagération de leur parfum et l'excès de leur amertume. Mais ce sont là précisément, auprès du consommateur anglais, de véritables qualités, et ces qualités, c'est à l'emploi à haute dose des houblons de Kent et de Surrey que les bières anglaises les doivent.

On peut ranger les bières anglaises en deux grandes classes : les bières pâles et les bières colorées; les premières habituellement désignées sous le nom d'*ale*, les autres sous le nom de *porter* et de *stout*.

Les *pale ale* contiennent, en général, de 6 à 7 pour 100 d'alcool; elles sont jaunes, limpides et extrêmement aromatiques; les *porter* et les *stout*, qui contiennent quelquefois jusqu'à 9 pour 100 d'alcool, qui constituent alors des boissons aussi alcooliques que les vins de table ordinaires, sont, comme les *ale*, obtenus par fermentation haute, dans des cuves de dimensions colossales; leur coloration est due à l'emploi d'une petite quantité de malt intentionnellement torréfié dans des appareils tout à fait analogues aux brûloirs à café des ménages.

J'ai réuni ici les nombres qui m'ont été fournis par l'analyse comparative de quelques bières anglaises d'origine certaine :

	Alcool pour 100.	Extrait par litre.
Pale ale	6.5	51.54
Sparkling ale	7.25	75.14
Extra stout	9.00	85.00

Les bières autrichiennes sont des bières fines, légères, parfumées, peu colorées, qui, lorsqu'on les destine à la consommation locale, ne renferment pas plus de 3,5 à 4 pour 100 d'alcool; dont la richesse, lorsqu'elles doivent être exportées, s'élève à 4,5 et même quelquefois à 5 pour 100, mais rarement au delà.

La proportion des matières extractives y est parfaitement calculée et telle que le produit soit absolument satisfaisant, tant sous le rapport du montant que sous le rapport de la bouche; j'ai analysé quelques-unes de ces bières, et voici les résultats que l'analyse m'a fournis :

	Alcool pour 100.	Extrait par litre.
Export-bier	4.5	78 grammes.
Lager-bier	4.0	70 —

Comme les bières allemandes, les bières autrichiennes sont obtenues par fermentation basse; mais le maintien des temperatures aussi près que possible de zéro est peut-être mieux observé encore en Autriche qu'en Allemagne; leur moindre richesse en alcool vient d'ailleurs s'ajouter à leurs autres qualités pour faire d'elles une boisson parfaite.

En France, enfin, nous rencontrons les bières les plus diverses. La brasserie, dont l'école était autrefois à Lyon, traverse aujourd'hui, dans notre pays, une phase d'incertitude pour ainsi dire; elle cherche sa voie, et son choix semble, avec raison, se porter vers les procédés allemands, et surtout vers les procédes autrichiens. L'emploi de ces procédés commence même à devenir général, et c'est ainsi que nous verrions, aux deux extrémités de la France, à Nancy, à Marseille, comme aussi à Paris même, se développer aujourd'hui la fabrication des bières par fermentation basse.

Cependant, les anciens procédés sont encore, de leur côté, en usage dans diverses parties de notre pays : à Lyon, on fait encore de la vieille bière française, agréable, mousseuse, mais malheureusement d'une altération très-facile; dans le nord, nous retrouvons les bières

acidules, semblables aux bières belges; et à côté de ces bières, enfin, sur tout notre territoire, de petites bières pauvres en alcool, pauvres en matières extractives, dans la production desquelles le glucose ou sucre de fécule joue malheureusement un rôle qui ne devrait appartenir qu'à l'orge et même à l'orge de qualité supérieure.

Entre ces divers produits, tous de fabrication française, mais obtenus par des procédés différents, existent d'ailleurs les différences les plus grandes, ainsi que le montrent les analyses résumées dans le tableau ci-dessous :

	Alcool pour 100.	Extrait par litre.
	—	—
Bière de Nancy (Tourtel frères)	5.7	76.50
Bière de Lyon	3.5	50.00
Bière du Nord (Trelon)	3.7	32.96
Petite bière (dite *de ménage*)	3.0	34.00

Cependant, et si grandes que soient les différences que je viens d'indiquer, il est une autre qualité au sujet de laquelle les différences se montrent, s'il est possible, plus accusées encore. Cette qualité, véritablement indéfinissable, c'est la finesse; en quoi cette qualité consiste, c'est ce qu'il serait à peu près impossible d'expliquer, mais c'est ce que tout consommateur comprend et sait parfaitement reconnaître.

La finesse constitue d'ailleurs une qualité extrêmement instable, et il n'est pas de bière qui, placée dans des conditions incompatibles avec son tempérament, ne perde sa finesse originelle pour devenir bientôt grossière et commune. La bière ne connaît pas de pire maladie, et c'est dans la production de fermentations secondaires, concomitantes ou consécutives à la fermentation alcoolique, qu'il en faut rechercher les causes. D'autres maladies, nées de causes analogues, accompagnent, en général, cette perte de finesse, et la bière, plus impressionnable que le vin, peut, comme celui-ci, mais avec plus de facilité, se piquer, s'aigrir, tourner et perdre enfin, en peu de temps, tout son prix.

Or, lorsqu'on étudie avec attention les diverses sortes de bières que je viens de passer en revue, lorsque surtout on les étudie aux lieux mêmes de production, on est conduit à reconnaître que c'est aux bières viennoises qu'appartient le premier rang sous le rapport de la finesse. C'est sans doute à l'ensemble des diverses qualités qu'elles possèdent qu'il convient d'attribuer cette supériorité, et leur richesse moyenne en alcool et en matières extractives, la grande proportion d'acide carbonique qu'elle contiennent, comme aussi le soin avec lequel le brasseur évite de les exposer à l'action des ferments secondaires, y contribuent, à coup sûr, toutes ensemble. De nombreux voyages en Europe m'ont permis de comparer entre elles, et au lieu même de production, les bières dont la consommation est la plus usitée, et je n'hésite pas à dire que, à mon sens, la bière autrichienne est à la fois la plus agréable et la plus salubre, celle qui, toutes choses égales d'ailleurs, convient le mieux à notre tempérament.

Et comme la fabrication des bières de cette sorte est possible partout, dans notre pays, il m'a paru intéressant de résumer ici les procédés dont j'ai pu étudier la mise en pratique dans quelques principales brasseries de l'Autriche.

BRASSERIES AUTRICHIENNES.

La fabrication de la bière est, en Autriche-Hongrie, répartie d'une façon fort inégale entre les diverses provinces qui composent ce vaste empire. Elle est largement développée en Bohême; son importance est également considérable dans la haute et la basse Autriche, mais elle est, par contre, extrêmement restreinte en Hongrie, en Gallicie, etc.; elle est presque nulle dans le Tyrol, et en général dans les provinces méridionales.

Je ne m'occuperai ici que des grandes brasseries; j'ai visité plusieurs d'entre elles, et j'ai reçu partout l'accueil le plus bienveillant. J'ai eu surtout le bonheur de me rencontrer, à Liesing, avec l'un des maîtres en l'art de la brasserie, M. Moritz Faber, et c'est à ses obligeantes indications que je dois une grande partie des données qui vont suivre.

Les matières premières employées à la fabrication des bières autrichiennes sont, d'une

part, les belles orges de la Hongrie et les houblons d'Allemage ; d'une autre, la glace que l'on récolte, en hiver, par masses énormes sur les fleuves de la contrée.

Le maltage a généralement lieu en fabrique : il ne présente rien de particulier; les germoirs, qui se trouvaient vides lorsque je les ai visités (juin et juillet), sont habituellement à plusieurs étages, recouverts de voûtes épaisses, percés de très-petites fenêtres, et surtout (les brasseurs autrichiens attachent à ceci la plus grande importance) soigneusement et fréquemment blanchis à la chaux. C'est là une précaution essentielle que le malteur, dans nos contrées, néglige trop souvent, et qui, cependant, éloigne de l'orge germée, et par suite de la bière, bien des causes d'altération.

Les tourailles dont les brasseurs autrichiens font usage sont généralement de grandes dimensions, à deux plateaux couverts de toiles métalliques et non de tôles perforées, et chauffées par un calorifère élevé au centre de la chambre inférieure. Parmi ces tourailles, celle que construisit M. Noback, de Prague, doit surtout être recommandée; l'appareil de chauffage est tubulaire et surmonté d'une chambre de distribution d'air chaud fort ingénieusement disposée; dans cette chambre débouchent également des carneaux qui, pris dans la maçonnerie de l'appareil lui-même, y amènent à volonté de l'air froid dont l'afflux permet de régulariser très-exactement la température.

J'ai constaté des différences importantes entre les températures auxquelles le touraillage a lieu dans les grandes brasseries dont je m'occupe en ce moment. C'est ainsi qu'à Liesing, auprès de Vienne, le malt est touraillé jusqu'à 72 et même 75° centigrades, tandis qu'en Bohême, à Pilsen, la température du touraillage ne dépasse guère 55 à 60° centigrades. A ces températures doivent naturellement correspondre des différences sensibles dans la composition des malts, et ces différences ne sont pas, à coup sûr, sans exercer une inflence sérieuse sur la qualité et principalement sur la légèreté des bières qui en proviennent.

Concassé, comme d'habitude, dans un jeu de cylindres convenablement ajusté, le malt est ensuite soumis au brassage dans les cuves-matières. Celles-ci, comme toutes celles que l'on rencontre en Allemagne, se font remarquer par la grande complication des agitateurs qui s'y meuvent, agitateurs dont la mise en œuvre détermine au moins trois et quelquefois quatre mouvements différents et contraires.

Les proportions de malt employées à la production d'une quantité de bière déterminée ne varient pas sensiblement d'une brasserie à l'autre, et en Bohême, aussi bien qu'en basse et haute Autriche, on voit, en général, cette qualité s'élever :

	Par hectolitre.
Pour les bières de garde (*Lager-bier*).......	à 21.5 ou 22 kilogrammes.
Pour les bières jeunes......................	à 19.0 ou 20 —
Pour les bières d'exportation..............	à 24.0 ou 25 —

Mais, et j'aurai soin de l'indiquer tout à l'heure, cette similitude dans l'emploi du malt ne se rencontre plus dans l'emploi du houblon.

Le brassage, c'est-à-dire la saccharification du malt, s'exécute par décoction; les cuves-matières sont de dimensions variables; j'en ai vu qui contenaient 60 hectolitres, d'autres qui en contenaient 120; leur capacité n'a, du reste, qu'une importance secondaire, et c'est le développement de la fabrication qui contribue surtout à la déterminer.

Commencé à la température ordinaire, le brassage s'achève toujours à 72 degrés centigrades; il comprend quatre trempes successives, séparées l'une de l'autre par le retour à la chaudière d'une portion variable de moût brut qui, après y avoir été porté à l'ébullition, vient, par son retour à la cuve-matière, réchauffer la masse pâteuse que le brasseur a laissée dans cette cuve.

Mais les quantités de liquide ainsi renvoyées au réchauffeur après chaque trempe varient sensiblement d'une brasserie à l'autre, et la température de la trempe suivante se trouve, par conséquent aussi, différente suivant les usines. C'est ce dont on pourra se faire une idée en se reportant aux nombres suivants qui m'ont été fournis, les uns à Liesing, près Vienne, les autres à Pilsen, en Bohême :

	A Liesing.	A Pilsen.
1° Mélange du malt concassé avec l'eau à la température ordinaire...	....	.....
2° Première trempe....	42-43° C	31° C
3° Deuxième trempe....	53° C	47° C
4° Troisième trempe....	63° C	60° C
5° Quatrième trempe....	72° C	72° C

Des appareils employés pour exécuter le brassage, cuves-matières, pompes, chaudières à vaguer, cuves-réverdoires, etc., je n'ai rien à dire : leurs dispositions ne présentent, en effet, aucune particularité que nos praticiens ne connaissent.

Lorsque la dernière trempe est terminée, le moût, débarrassé de la drèche par filtration, est conduit aux chaudières où doivent avoir lieu simultanément sa coction et son houblonnage. Ces chaudières sont, en général, de très-grandes dimensions, et contiennent quelquefois jusqu'à 300 hectolitres de moût. Le chauffage en a lieu toujours à feu nu; le houblon y est ajouté peu à peu, généralement en trois fois, au cours de l'ébullition, mais, ainsi que je l'ai précédemment indiqué, les proportions en sont extrêmement variables suivant les provinces, et les bières qui en résultent diffèrent conséquemment beaucoup.

C'est ainsi que, pour les bières viennoises, la proportion ne dépasse pas 330 à 350 grammes par hectolitre pour les bières de garde et 400 grammes pour les bières d'exportation, tandis qu'en Bohême, à Pilsen, cette proportion s'élève à 500 et 550 grammes par hectolitre de bière.

C'est à l'introduction de ces grandes quantités de houblon, quantités qui se rapprochent de celles qu'emploie la brasserie anglaise, qu'est due l'amertume particulière des bières de Pilsen. Pour certains consommateurs, cette amertume constitue une qualité, et même à Vienne, on voit aujourd'hui les bières de Pilsen prendre faveur; mais c'est là, à mon sens, une erreur de goût, et les bières de Vienne, avec leur arome fin et délicat, me paraissent de beaucoup préférables aux bières amères de Pilsen, comme aussi aux bières anglaises.

Le refroidissement du moût cuit et houblonné s'accomplit en deux phases successives. Abandonné d'abord dans les grands refroidissoirs plats dont l'usage est universel en brasserie, il tombe, en quelques heures, à la température ambiante, puis, à l'aide d'un refroidissement artificiel, il est ramené rapidement à une température aussi voisine que possible de zéro.

On connaît les appareils dans lesquels ce refroidissement artificiel se produit; ce sont tantôt de grands serpentins en cuivre, noyés dans un bac ouvert, tantôt des serpentins doubles s'enveloppant l'un l'autre, généralement horizontaux, quelquefois verticaux, et disposés, en tout cas, de telle sorte que le moût chaud circule dans l'une des deux capacités, tandis que l'autre est traversée par un courant d'eau glacée marchant en sens contraire du courant de moût.

Pour obtenir cette eau glacée, on emploie, en Autriche, de grandes bâches en bois de 6 mètres de longueur sur 2 mètres de largeur et 2 mètres environ de hauteur. Ces bâches sont divisées, dans le sens de la largeur, par une série de cloisons verticales disposées en chicane, entre lesquelles on empile de gros blocs de glace, de manière à remplir exactement les compartiments formés par ces cloisons. Au-dessus de la bâche, en outre, on élève, au moyen de planches grossières, une hausse de 1^{m}.50 environ, contre les parois de laquelle on accumule de même une quantité de glace aussi considérable que possible, et qui, au fur et à mesure de la fonte des blocs enfermés dans la bâche, puisse par son propre poids les y venir remplacer. Dans le premier compartiment cloisonné, on fait arriver un courant d'eau, aussi fraîche que possible, qui, s'écoulant de haut en bas dans ce compartiment, remonte ensuite de bas en haut dans le compartiment suivant, pour redescendre dans le troisième, et ainsi de suite jusqu'à l'extrémité de la bâche, où il arrive enfin après avoir léché et partiellement fondu les blocs de glace disposés sur son parcours, et après s'être, à leur contact, refroidi à 0° centigrade.

C'est à cette température que l'eau pénètre dans les réfrigérants; elle s'y échauffe au contact des parois entre lesquelles le moût se trouve enfermé, tandis que celui-ci, au contraire, se refroidit; et les choses, en général, se passent de telle façon qu'au sortir du refroidis-

soir le moût et l'eau se trouvent l'un et l'autre ramenés à la température de 3 ou 4 degrés centigrades.

Le moût est aussitôt conduit aux cuves de fermentation ; celles-ci, bien loin de ressembler aux vases gigantesques de l'Angleterre, sont toujours de petites dimensions ; elles ne contiennent, en général, que 30 à 35 hectolitres ; aussi le nombre en est-il extrêmement considérable, et les grandes brasseries de Dreher, de Liesing, de Saint-Marx, en comptent-elles chacune un millier environ en travail. Rangées, en ordre serré, les unes à côté des autres, ces cuves sont, au moyen de dés en pierre, élevées de 40 à 50 centimètres au-dessus du sol. Le moût y est entonné, comme je viens de le dire, à la température de 3 ou 4 degrés, et aussitôt il est mis en levain ; 10 à 12 litres de levûre non pressée, provenant d'une opération précédente, sont, dans ce but, ajoutés à chaque cuve de 30 hectolitres.

La fermentation ne tarde pas à se déclarer ; mais, on ne l'a pas oublié, la condition essentielle de sa réussite est que, pendant toute sa durée, la température soit maintenue aussi voisine que possible de zéro. Pour y parvenir, et pour contre-balancer l'élévation de température qui résulte du phénomène chimique de la fermentation lui-même, le brasseur place dans chacune de ses cuves un nageur rempli de glace. C'est généralement un cylindre en cuivre étamé, à collerette évasée, auquel M. Noback a eu l'ingénieuse idée de donner une surface ondulée, dont la hauteur mesure 80 centimètres environ et le diamètre 50 à 60 centimètres.

Pendant quatre jours la fermentation monte, puis elle se ralentit ; si l'on opère en été, pour la fabrication des bières jeunes, dix jours suffisent à la compléter ; si l'on opère en hiver, pour la fabrication des bières de garde (*Lager-bier*), quatorze à quinze jours sont nécessaires.

La bière est faite alors, ou du moins la phase principale de sa fabrication est terminée ; c'est celle qui correspond à la période tumultueuse des fermentations hautes, de la fermentation du raisin, par exemple. La deuxième phase succède immédiatement à la première : c'est alors la fermentation complémentaire qui se produit, celle pendant laquelle la bière s'achève, se perfectionne, et en même temps s'éclaircit.

C'est à une température plus basse encore que, dans le premier cas, cette fermentation complémentaire doit être conduite, et les caves dans lesquelles la bière, abandonnée à elle-même, la subit, ne doivent jamais se trouver à une température supérieure à 2 degrés au-dessus de zéro.

Dans ces caves, véritables glacières formées de galeries longitudinales, enfoncées dans le sol, soigneusement voûtées et mesurant de 15 à 20 mètres de longueur, sont rangés, les uns à côté des autres, quelquefois gerbés sur deux rangs, de grands foudres fabriqués avec un soin infini, dans lesquels la bière est entonnée, trouble encore et incomplète, au sortir de la cuve de fermentation.

A l'extrémité de chacune de ces galeries est réservée une grande chambre de 8 à 10 mètres de hauteur, de même largeur que la cave, de 4 à 5 mètres de profondeur, et séparée de la galerie elle-même par une sorte de grille verticale, de forme grossière, construite au moyen de madriers debout : c'est la glacière proprement dite. Dans cette glacière, l'hiver venu, le brasseur emmagasine, en l'y précipitant par la voûte, une masse énorme de glace, à laquelle incombera plus tard la mission de refroidir l'air atmosphérique qui, par un jeu intéressant de densités, va circulant, d'une manière continue, de l'intérieur de la cave à la glacière, au fur et à mesure qu'il se réchauffe, et de la glacière à la cave, au fur et à mesure qu'il se refroidit.

Là, la bière reste, pendant de longs mois, abandonnée au repos, la porte de la cave murée, soumise à une température qui jamais n'excède 2 degrés, et là elle achève sa fermentation, s'améliore et s'éclaircit.

C'est de là enfin que, mise en fûts, elle est, la nuit, afin d'éviter autant que possible l'élévation de la température, livrée au consommateur.

Tels sont les procédés que suit la brasserie autrichienne pour obtenir les bières si justement renommées que l'on connaît sous les noms de Dreher, de Liesing, de Saint-Marx, etc., les bières viennoises en un mot. La qualité dominante de ces bières c'est, ainsi que je l'ai

précédemment indiqué, la finesse, qualité indéfinissable, et qui, à coup sûr, résulte d'une pondération parfaite entre les différents éléments dont la bière est formée : alcool, dextrine, sucre, acide carbonique, parfum du houblon, etc.

A quelle cause cette pondération et par conséquent cette finesse doivent-elles être attribuées? il n'est pas permis, je crois, d'en douter aujourd'hui : c'est à la rectitude et à la simplicité de la fermentation, telle que la conduit le brasseur viennois, et c'est dans les travaux célèbres de M. Pasteur qu'il en faut chercher l'explication. Quelle est, en effet, la préoccupation constante du brasseur viennois? C'est de maintenir la température du moût aussi voisine que possible de zéro à partir du moment où il est mis en levain jusqu'à l'heure où la bière qui en résulte doit être consommée, et même les soins qu'il prend pour obtenir ce résultat sont beaucoup plus attentifs, beaucoup plus sévères que ceux auxquels s'astreignent les brasseurs allemands. Or, à cette température voisine de zéro, la levûre alcoolique, la levûre de bière, peut seule vivre et se développer; la fermentation alcoolique, par conséquent, est la seule qui puisse franchement s'accomplir, et le froid vient, à tout instant, mettre obstacle à la production des fermentations secondaires que pourraient engendrer ces germes étrangers à la levûre, que M. Pasteur appelle les germes de maladie, et dont il a si nettement démontré l'action funeste sur les boissons alcooliques, de quelque nature qu'elles soient.

L'influence qu'exerce sur les qualités de la bière, et notamment sur sa finesse, une élévation de température même peu considérable, est extrêmement remarquable et beaucoup plus importante qu'on ne le croit généralement. Une différence de quelques degrés suffit pour modifier sensiblement ces qualités : la finesse disparaît alors, et la bière prend un goût grossier et commun. Une expérience des plus simples, et dont, souvent, j'ai rendu mes collègues juges à Vienne même, permet de s'en rendre compte aisément : c'est celle qui consiste à laisser, exposée à la chaleur de l'air ambiant, une certaine quantité de bière, dont une égale quantité est maintenue, en cave, à basse température. Dégustées ensuite au même moment, au bout de quelques heures, par exemple, les deux boissons se montrent déjà notamment différentes l'une de l'autre : celle qui est restée à la chaleur a perdu une partie de sa finesse.

Les débitants et les consommateurs le savent bien, du reste; à l'aide de glace ils maintiennent, dans les caves, la bière à température aussi basse que possible, et je n'ai jamais vu, à Vienne, la bière livrée dans le verre à plus de 10 ou 12° centigrades. Déjà même, à cette température, la finesse a légèrement diminué, et c'est seulement dans les caves de la brasserie, à la température de 2 degrés, que l'on peut apprécier, d'une manière absolue, les qualités de la bière, telle que le brasseur l'a faite.

De ces observations, tant pratiques que scientifiques, la conclusion est facile à tirer. Obtenir des bières aussi fines, aussi délicates que les bières viennoises est chose facile pour les brasseurs expérimentés que notre pays possède; ils ont les orges, ils ont les houblons, ils ont l'habileté professionnelle; le seul élément qui leur manque, ou du moins qui paraisse leur manquer, c'est la glace.

La glace, en effet, tel est aujourd'hui l'agent capital de la fabrication des bières de qualité supérieure; la consommation en doit être abondante, et il faut que le brasseur ne craigne pas d'en être prodigue.

A Vienne, on admet une dépense de glace qui, suivant la saison, pour le refroidissement du moût, pour la fermentation et la conservation en cave, varie de 20 à 50 kilogrammes par hectolitre de bière.

Mais, dira-t-on, c'est là pour le brasseur viennois une dépense relativement peu considérable; la glace que les fleuves de l'Autriche portent l'hiver en abondance est, dans ce pays, à bas prix; cela est vrai, et le prix de cette matière première, rendue à la glacière, varie habituellement de 5 à 6 francs la tonne; la dépense n'est alors que de 25 à 30 centimes par hectolitre. Cependant il n'en est pas toujours ainsi, et, à la suite de l'hiver exceptionnellement doux de 1872-73, on a vu la glace monter, en Autriche, au prix de 12 et 15 francs la tonne, c'est-à-dire au prix de 1 centime à 1 centime 1/2 le kilogramme, et venir grever, par conséquent, le prix de revient de l'hectolitre d'une somme de 75 centimes environ. Sans

doute, les brasseurs autrichiens ont déploré ce haut prix, mais malgré tout, ils ont pu encore, dans ces conditions, fabriquer leurs bières à un prix rémunérateur.

Ce qui revient à dire, en somme, que la glace, même quand elle coûte 1 centime 1/2 le kilogramme, peut intervenir dans la fabrication de la bière aussi largement qu'elle y intervient à Vienne, et que la question se ramène, en réalité, à savoir si le brasseur peut, en France, se procurer de la glace à ce prix. Le problème paraît difficile à résoudre par le système de l'approvisionnement direct; la glace n'est qu'exceptionnellement abondante dans notre pays, et c'est, à mon avis du moins, dans l'emploi des machines à glace qu'il convient surtout d'en chercher la solution.

Déjà de grands progrès ont été accomplis dans cette voie, et je tiens de MM. Mignon et Rouart, constructeurs des appareils Carré, l'assurance que, dès à présent, il est possible, avec des appareils fabricant 500 à 600 kilogrammes de glace à l'heure, d'obtenir ce produit au prix de 1 centime le kilogramme. Des appareils de semblable puissance, installés par eux à Philadelphie, fonctionnent dans ces conditions. Avec des appareils moindres, ne fournissant plus que 100 kilogrammes à l'heure, le prix de la glace s'élèverait à 2 centimes 1/2. D'autres constructeurs s'occupent, on le sait, de la solution du même problème, et parmi eux il convient de citer, en France, MM. Tellier, Giffard et Armengaud, etc. D'autre part, quelques mois à peine nous séparent du moment où le brevet sur lequel repose la construction des machines à ammoniaque sera dans le domaine public, et l'on ne saurait douter qu'à ce moment, en face d'intérêts aussi considérables, la science des ingénieurs ne parvienne à tirer du principe posé par M. Carré des conséquences plus remarquables encore que celles qui en ont été tirées jusqu'ici.

La question, d'ailleurs, depuis quelques années déjà, est rentrée dans la période de l'application industrielle, et, sans quitter la France, nous trouverions, à Marseille, deux brasseries de premier ordre qui, toutes deux, font usage de machines à produire artificiellement le froid : l'une, celle de M. Velten aîné, emploie une machine à éther; l'autre, celle de M. Velten neveu fait usage d'une machine Carré, construite jadis pour l'exploitation des eaux mères des marais salants.

D'autre part, la pénurie de glace n'est pas absolument générale dans notre pays, et nos départements de l'Est, par exemple, sont, sous ce rapport, mieux favorisés que les autres. Aussi voit-on, grâce à l'emploi abondant de la glace, la fabrication de la bière se perfectionner chaque jour de plus en plus dans cette région, et certaines bières, celles de Nancy, par exemple, que l'on connaît sous les noms de Tantonville, de Maxeville, etc., lutter avantageusement sur le marché français avec les bières allemandes, et même avec les bières autrichiennes.

Aux portes mêmes de Paris, là où l'approvisionnement est plus difficile, nous assistons, dans plusieurs brasseries, et notamment dans la célèbre brasserie Peters, à Puteaux, à des efforts plus grands encore et que couronne le succès.

Il y a là d'utiles exemples à suivre, et l'on ne saurait trop encourager les industriels qui, acceptant franchement les vues scientifiques modernes, ont cherché à faire sortir la brasserie française de la voie routinière qu'elle suit depuis si longtemps.

PROCÉDÉ DE M. PASTEUR.

Cependant, à côté du procédé qui consiste à empêcher au moyen de la glace, ou plus généralement du froid, les altérations de la bière, procédé dont la brasserie fait usage depuis longtemps, mais dont l'explication théorique n'a pu être fournie que par les travaux modernes de M. Pasteur, se présente un système nouveau, qui, sans emploi de glace, permet d'obtenir les résultats sur lesquels je viens d'insister et desquels dépend la qualité de la bière. Ce système a été déduit par M. Pasteur lui-même de ses travaux.

En voici le principe : Les altérations de la bière, lorsque celle-ci devient filante, aigre, lactique, lorsqu'elle tourne, etc., sont toujours la conséquence du développement vital de ferments divers et nombreux. Ces ferments, le moût d'abord, la bière ensuite, en ont reçu

les germes de l'air atmosphérique qui les transporte, du levain auquel ils se trouvent mélangés, des ustensiles de la brasserie sur lesquels ils se déposent.

Éliminer ces germes étrangers de manière à opérer sur une levûre de bière physiologiquement pure, garantir le moût en fermentation et la bière fabriquée contre l'apport de ces mêmes germes, telle est la base sur laquelle repose le sytème de M. Pasteur.

Et l'on comprend tout de suite en quoi diffèrent, d'une part, le procédé habituel qui, admettant les germes des ferments de maladie, s'oppose, au moyen du froid, à leur développement; d'une autre, le procédé Pasteur, qui, les écartant d'une manière absolue, n'a plus à se préoccuper de la possibilité de leur développement en présence d'une température de 15 et même de 25 degrés.

M. Pasteur prend le moût au sortir de la cuve à houblonner; ce moût est encore à la température de l'ébullition, et, par cette température élevée, tous les germes que le liquide a pu recevoir jusque-là viennent d'être tués. Immédiatement, et sans attendre que la température s'abaisse, le moût est entonné dans une cuve métallique que recouvre un couvercle à fermeture hydraulique, et qui ne prend communication avec l'air extérieur que par des tuyaux verticaux s'élevant le long de ses parois jusqu'au couvercle auquel ils sont attachés; à travers ces tuyaux arrivent au contact du moût soit du gaz acide carbonique, soit de l'air préalablement débarrassé des germes qu'il contient naturellement. Dans la cuve même, au moyen d'un courant d'eau s'écoulant à la surface de celle-ci, ou bien au moyen d'un serpentin intérieur que cette eau traverse, le moût est ramené à la température ambiante; cette température peut être de 15, 20 et même de 25 degrés.

Aussitôt ce refroidissement obtenu, et sans qu'aucun contact avec l'air puisse se produire, le moût est mis en levain, non pas avec de la levûre ordinaire, mais avec de la levûre pure, de la levûre provenant de fermentations soignées, accomplies, comme celle qui débute, en dehors de toute influence atmosphérique, de la levûre exempte par conséquent de tout mélange avec les germes étrangers que l'atmosphère transporte; puis, dans la cuve close ainsi mise en levain, la fermentation se poursuit, toujours à l'abri de l'air et des germes qu'il pourrait apporter. Dans ces conditions, la levûre alcoolique, la levûre de bière proprement dite, se développe seule, le moût ne devient le lieu d'aucune fermentation secondaire, aucun ferment de maladie n'y apparaît, et la bière, lorsque sa fermentation normale est achevée, se présente constituant un liquide inaltéré et inaltérable, qui, au sortir de la cuve, n'emporte pas plus de germes étrangers qu'il n'en a lui même apporté.

De sorte que, préparée d'après ce système, la bière peut non-seulement arriver à son complet achèvement sans qu'il soit nécessaire d'entraver par le froid le développement des ferments de maladie, mais qu'encore elle peut, une fois faite, être conservée dans des caves ordinaires, à la température de 10-12 degrés, et même être exposée à 20 ou 25 degrés sans que la saveur, le goût qu'elle possédait à l'origine, se trouvent sensiblement modifiés.

Ce procédé porte avec lui le cachet de précision et de simplicité qui caractérise les œuvres de M. Pasteur; considéré dans ses phases diverses, il présente une valeur indiscutable, et c'est chose certaine que, les conditions indiquées par le savant académicien étant réalisées, le résultat annoncé par lui se produira d'une manière infaillible. Ses conséquences, au point de vue commercial, sont de premier ordre. Supprimer l'emploi de la glace pour la fabrication et la conservation de la bière, c'est, d'une part, apporter à la brasserie une économie considérable, et, d'une autre, lui assurer une liberté d'allure, une indépendance qu'entrave, actuellement, la difficulté qu'elle éprouve souvent à s'approvisionner de glace en quantité suffisante.

Aussi fonde-t-on en ce moment les plus grandes espérances sur le succès de ce procédé.

Cependant, et pour faire de la question un exposé impartial, il convient de rapporter ici les objections que font au système de M. Pasteur des praticiens expérimentés. Ils disent qu'à coup sûr, si la fabrication de la bière était conduite dans les conditions d'ordre et de propreté absolus auxquelles habitue le travail scientifique, le succès en serait certain; mais, disent-ils, il paraît bien difficile que dans les brasseries, et surtout dans les grandes brasseries modernes, ces conditions se trouvent toujours observées; bien difficile, par conséquent, qu'à un moment imprévu les germes des ferments de maladie ne viennent subrepticement se

mêler au levain, se déposer dans les ustensiles de l'atelier, se mélanger enfin soit au moût, soit à la bière fabriquée, et réduire à néant, en un mot, tous les efforts faits pour les éloigner. Pour eux, en outre, ce n'est pas chose démontrée que l'oxygène atmosphérique ne vienne, au cours de la fermentation, exercer sur les éléments odorants et sapides du moût une action spécifique qui contribue à donner à la bière son caractère, et enfin ils insistent sur ce fait, que la bière achevée à basse température renferme plus d'acide carbonique que la bière dont la fermentation s'achève à 20 ou 25 degrés, et que la première, par conséquent, est à la fois plus piquante et plus légère que la seconde.

On ne saurait méconnaître que ce sont là des objections sérieuses; mais ces objections, la pratique seule peut en démontrer ou la force ou l'inanité. Fort heureusement, d'ailleurs, elles n'ont pas été de nature à empêcher l'industrie de tenter en grand l'application du procédé de M. Pasteur. Des capitaux considérables ont été réunis, une société importante s'est formée pour l'exploitation de ce procédé, et, en ce moment, des usines s'élèvent, qui bientôt fourniront à la consommation des bières dont la dégustation permettra alors de prononcer définitivement sur la valeur du procédé nouveau.

Déjà, d'ailleurs, on peut citer des brasseurs habiles qui, adoptant en partie les idées de M. Pasteur, ont réussi à créer de véritables cultures de levain, et sont ainsi parvenus à améliorer notablement la qualité de leurs produits.

En tout cas, et quoi qu'il advienne de ces tentatives, M. Pasteur n'en aura pas moins rendu à la brasserie un service éclatant, en lui apprenant quels sont les ennemis qu'il lui faut combattre et quelle est aussi la valeur des armes qu'elle y peut employer.

CONGRÈS DES BRASSEURS.

Je ne saurais terminer sans dire quelques mots au moins du congrès qui, à l'occasion de l'Exposition, s'est assemblé à Vienne, du 16 au 21 juin, et aux séances duquel se sont trouvés réunis en grand nombre les chefs des plus importantes maisons de l'Autriche et de l'Allemagne.

J'avais eu l'honneur d'être invité aux séances de ce congrès, et j'ai beaucoup regretté que les devoirs qui me retenaient au groupe IX m'aient empêché d'en suivre les travaux.

Le congrès a tenu, pendant sa session, quatre longues séances dans lesquelles ont été traités successivement les sujets qui, en ce moment, intéressent le plus la brasserie.

Parmi ces sujets, il convient de signaler surtout :

1° D'intéressantes communications sur la production du froid et sur la valeur comparative, d'une part, de la glace, d'une autre, des machines soit à ammoniaque, soit à éther, soit à expansion d'air pour réaliser cette production. Dans cette question, on a vu intervenir successivement les hommes les plus compétents : M. Linde, de Munich, M. Windhausen, de Brunswick, M. Paersch, de la Nouvelle-Orléans, M. Wolkner, de Prague. Des opinions diverses se sont fait jour à ce propos; mais, parmi ces opinions, celle qui paraît compter le plus de partisans est celle exprimée en dernier lieu par M. Wolkner, et qui consiste à préférer l'emploi de la glace à celui des machines, si bonnes qu'elles soient. J'ai dit précédemment pourquoi, à cette manière de voir, il semblait nécessaire de substituer, dans notre pays, la manière opposée.

2° M. Lintner, l'un des professeurs de l'École de brasserie de Weihenstaufen, a présenté au congrès une série d'observations pratiques d'une grande importance. Parmi ces observations, en voici une surtout qui mérite d'être signalée : mouillée à l'eau distillée, l'orge fournit bientôt une liqueur laiteuse, albuminoïde et facilement putrescible ; mais à l'eau distillée ajoute-t-on une petite quantité de plâtre, les choses se passent de façon toute différente, l'eau reste limpide, l'albumine du grain reste insoluble, enfermée dans celui-ci, et aucune putréfaction ne se manifeste. De cette observation si remarquable on peut aisément déduire l'explication de la préférence que les brasseurs accordent aux eaux impures sur les eaux pures, comprendre, par exemple, pourquoi la grande brasserie anglaise est venue se grouper autour des eaux séléniteuses de Burton. Cette préférence se trouve ainsi justifiée. D'autres observations du même savant sur la production de la mannite pendant le brassage, et sur le

goût que cette mannite communique à la bière qui la contient, sont également dignes de la plus grande attention.

3° Une discussion intéressante s'est élevée également au sein du congrès sur la valeur comparative de la coction à feu nu et de la coction à la vapeur. D'un côté, M. Schwarz, de New-York, est venu affirmer sa préférence pour la coction à feu nu; d'un autre, M. Jacobsen, de Copenhague, a soutenu, au contraire, les avantages de la coction à la vapeur. « J'ai eu occasion, a-t-il dit en résumé, d'examiner comparativement l'un et l'autre procédé, en brassant et cuisant les mêmes matières exactement dans deux usines voisines, et toujours j'ai trouvé aux bières cuites à la vapeur plus de bouche et plus de finesse. Le public d'ailleurs, et c'est le meilleur juge, a toujours préféré les bières que j'obtiens de cette façon aux bières de mes concurrents. »

J'ai eu l'occasion d'insister précédemment sur les qualités et principalement sur les qualités de garde que possèdent les bières de M. Jacobsen, de Copenhague; ces qualités viennent à l'appui de la préférence qu'il indique. J'ajoute d'ailleurs que, pour ma part, je me sens assez porté à partager son opinion à la suite de l'examen comparatif que j'ai fait récemment sur des bières qu'avaient bien voulu m'adresser MM. Tourtel frères, de Tantonville, et qui, après avoir été brassées simultanément, avaient été cuites l'une à feu nu, l'autre à la vapeur.

4° Je signalerai enfin, comme appelant l'attention des praticiens, les communications faites au congrès par M. Hanaman, de Lobositz, sur le touraillage et notamment sur le touraillage mécanique; par M. Knoblauch, de Munich, sur le chauffage en brasserie; par M. Madlehner, d'Augsbourg, sur l'emploi d'appareils automatiques de mesurage, etc.

Tel est, en quelques mots, le résumé des travaux accomplis par le congrès des brasseurs, réuni à Vienne en 1873, à l'occasion de l'Exposition universelle; à la suite de chacune des communications que je viens d'indiquer, d'importantes discussions se sont produites, auxquelles ont pris part les hommes les plus expérimentés. Bien des faits nouveaux ont été ainsi mis en lumière, et l'on ne saurait douter que cette réunion n'exerce une action efficace, au point de vue de la vulgarisation des idées scientifiques, parmi les hommes qui pratiquent l'industrie actuellement si importante de la brasserie.

AIMÉ GIRARD.

DES PROCÉDÉS MIS EN USAGE POUR GUÉRIR LA VIGNE.

Par M. MARIUS MOREL,

Viticulteur à Apt (Vaucluse).

D'après les nombreuses tentatives qui ont été faites dans ces derniers temps pour combattre la maladie de la vigne, et d'après le peu de succès qu'elles ont eu, on peut dire, sans crainte de se tromper, que la science s'est engagée dans une fausse voie, qui ne peut aboutir qu'à des déceptions. Tant qu'on a cru qu'il ne s'agissait que de tuer un insecte (1), on a dû avoir recours aux insectides les plus énergiques, les plus divers, en sorte qu'on ne peut guère espérer actuellement de découvrir des toxiques plus puissants que le sulfure de carbone, l'acide phénique, le pétrole, l'huile de cade, le goudron, et tant d'autres liquides qui ont été successivement employés, et qui n'ont pu atteindre un insecte qui trouve un refuge sur des racines qui s'enfoncent quelquefois à plus d'un mètre de profondeur.

Mais si tous ces moyens curatifs ont été reconnus inefficaces, il en est un, au contraire, qui a pu réussir. Ce procédé a fait, comme on devait s'y attendre, beaucoup de bruit, mais

(1) M. P. Mouillefert, dans sa dernière Note que nous reproduisons, émet formellement une autre opinion. « Le Phylloxera, dit-il, est la cause de la maladie, on ne peut en douter; par conséquent, pour guérir la vigne, il faut détruire l'insecte parasite, auteur de tout le mal. » D'autre part, M. Rohart a complétement guéri des vignes en s'attaquant exclusivement à l'insecte. D[r] Q.

malheureusement il n'est pas applicable dans le plus grand nombre de cas. On comprend que nous voulons parler du procédé mis en pratique par M. Faucon, du procédé de l'immersion. Par ce procédé, appliqué deux fois dans le courant d'une année sur son vignoble du Mas-de-Fabre, ce savant viticulteur est parvenu à détruire le germe de la maladie, et à restituer à ses vignes leur vigueur primitive.

Malgré le sentiment d'admiration qu'a excité chez tous ceux qui ont été témoins des résultats obtenus, qu'il me soit permis d'examiner la valeur de ce procédé, qui, au premier abord, semble avoir résolu le problème. S'il est un fait bien constaté par tous les viticulteurs, c'est que la vigne ne se plaît pas dans les terrains humides, qu'elle ne prospère que sur les coteaux où l'humidité ne reste pas dans le sol, tandis que dans les plaines la terre retient généralement avec force l'eau qui est tombée à sa surface et qui ne trouve pas d'écoulement. Aussi, lorsqu'on plante la vigne en plaine, a-t-on le soin de la placer sur des monticules, des élévations, des razes, qui permettent à l'eau de s'écouler facilement, et ne laisse arriver aux racines que celle qui est strictement nécessaire à la végétation.

A la vérité, il arrive souvent que la vigne donne d'abondants produits dans les terres fortes et humides, mais c'est aux dépens de la qualité du vin, et l'on ne pourrait pas citer un seul vignoble en France, qui jouisse de quelque réputation, qui ne soit situé sur le penchant d'un coteau. Or, le procédé de M. Faucon, s'il était généralement pratiqué, aurait pour résultat de faire perdre à nos vins leur ancienne réputation, résultat qui causerait aux viticulteurs un plus grand dommage que celui contre lequel ils cherchent à se prémunir.

On conçoit que dans des pays tels que le Languedoc et la Provence, où les vins ne jouissent pas d'une grande réputation, et où le sol, toujours desséché, réclame de la pluie et de l'humidité pour pouvoir produire d'abondantes récoltes, le procédé de M. Faucon puisse être employé avec succès; mais dans les régions où la pluie du ciel est plus que suffisante pour faire produire à la vigne de nombreuses grappes, ce procédé, inapplicable dans la plupart des cas, deviendrait nuisible là où il pourrait être mis en pratique. Si M. Faucon en a obtenu de bons résultats, ce n'est pas parce qu'il est parvenu à tuer le phylloxera, mais parce que le sol sur lequel sont situées ses vignes a acquis un degré d'humidité qui leur faisait défaut, et que la plante a pu pousser de nouvelles racines et développer une force de végétation supérieure à celle qu'elle possédait lorsque le sol était aride et desséché. Je n'en veux pour preuve que les résultats obtenus par M. Faucon lui-même. Avant l'invasion de la maladie qu'il a cherché à combattre, le vignoble du Mas-de-Fabre rapportait 625 hectolitres de vin, après l'avoir soumis au procédé d'immersion il a produit 900 hectolitres. Cet excédant de 275 hectolitres ne peut s'expliquer que par l'effet produit par l'eau, qui, en pénétrant jusqu'aux racines de la vigne, lui a communiqué une activité de végétation qu'elle ne possédait pas antérieurement. Ce résultat démontre d'une manière incontestable que les vignes situées dans le Midi, qu'elles soient phylloxérées ou qu'elles ne le soient pas, produiront des rendements bien plus considérables lorsqu'elles seront soumises à un arrosage du genre de celui que pratique M. Faucon dans sa propriété du Mas-de-Fabre. Reste à savoir si la qualité du vin aura gagné.

Il y a plus, l'expérience tentée par M. Faucon me confirme dans mon opinion qui consiste à ne voir dans la maladie de la vigne qu'un mal dont l'origine provient de la sécheresse du terrain, laquelle engendre la carie, la pourriture des racines sur lesquelles l'oïdium s'est d'abord fixé et que les pucerons ont envahi ensuite.

Ne me trouvant pas placé dans les mêmes conditions que M. Faucon, je ne pouvais songer à employer le procédé de l'immersion, et c'est en cherchant à le remplacer que j'ai été conduit à la méthode qui me reste à exposer.

Toutes les expériences auxquelles je me suis livré pour arriver à déterminer la cause de la maladie m'ont confirmé dans l'opinion que toutes les substances qui ont pour effet de restituer à la vigne sa force végétative, peuvent en même temps la débarrasser des cryptogames et des insectes qui ne l'envahissent que lorsqu'elle donne des signes d'épuisement. C'est pourquoi nous approuvons l'emploi de fumiers ou d'excitants énergiques, tels que le guano, les tourteaux de graines oléagineuses, le sulfate de chaux, les cendres de bois, qui peuvent agir avec force sur la vigne, et surexciter son action vitale au point de détruire ou de mettre en fuite ses ennemis; mais nous croyons également que ces substances ne peuvent

avoir qu'un effet momentané, et qu'elles demandent à être renouvelées fréquemment, car aussitôt que leur action vient à s'épuiser, les causes qui avaient à l'origine provoqué la maladie ne tardent pas à reparaître lorsqu'on n'a pas fait disparaître du sol les agents qui tendent à la faire dépérir.

Ainsi que je l'ai dit dans un autre chapitre de cet article, j'observais depuis plusieurs années que les produits de mon vignoble allaient en diminuant, et tandis que dans les bonnes années j'étais habitué à récolter jusqu'à 100 hectolitres de vin par hectare, je vis ce rendement s'abaisser successivement et atteindre le chiffre de 40 et même de 20 hectolitres.

A la vérité, cet effet se manifestait principalement dans certaines parties de mon vignoble, dans lesquelles les ceps paraissaient souffrir de quelque maladie dont il m'était bien difficile de découvrir la cause, car ces portions de vigne étaient situées sur un sol qui présentait la plus grande analogie de composition avec celui sur lequel étaient plantés les ceps qui se maintenaient dans un parfait état de santé. D'ailleurs, mes procédés de culture étaient partout les mêmes, en sorte qu'il m'était vraiment impossible de me rendre compte des différences qui se produisaient. Le mal empirant chaque année, je me décidai à examiner sérieusement d'où il pouvait provenir, afin de trouver les moyens de l'enrayer.

Ce fut dans le courant de 1867 que je commençai ces recherches, que j'ai poursuivies sans interruption jusqu'en 1872, c'est-à-dire que pendant l'espace de cinq années rien n'a pu m'arracher à l'étude d'une question dont la solution me présentait le plus grand intérêt. Un hasard que je puis appeler providentiel, a voulu que le retentissement seul des malheurs qui ont accablé la France, soit parvenu jusque dans notre localité. Mon cœur en était profondément attristé, mais la douleur que je ressentais n'a pu me distraire de travaux qui auront, du moins je l'espère, pour résultat d'alléger les charges qui nous ont été imposées.

N'ayant observé sur les feuilles, les rameaux et la tige de mes ceps aucune cause extérieure à laquelle je pusse raisonnablement attribuer le dépérissement dont ils donnaient des signes manifestes, je voulus savoir si la racine ne serait pas le siége de quelque affection à laquelle on pourrait rapporter l'origine du mal dont ils souffraient. Je choisis donc quelques-uns de ces ceps parmi les plus malades, et, après les avoir fait arracher, j'examinai à la loupe leurs racines que je trouvai en fort mauvais état. Elles présentaient un aspect spongieux, ou plutôt caverneux; une sanie gluante les recouvrait et s'étendait jusque sur les radicelles, et sur quelques points des grosses racines je découvris un mycélium blanchâtre, lequel paraissait appartenir à un cryptogame de l'espèce de ceux qu'on a désignés sous le nom d'oïdium.

Comme je suis dans l'habitude de soufrer mes vignes pour les débarrasser de ce parasite quand il se produit à l'extérieur, j'eus l'idée d'employer le même moyen curatif pour détruire le cryptogame qui se développe sur les racines et qui est sans doute le même qui se fixe sur les fruits et sur les feuilles. Les résultats répondirent à mon attente, et les ceps au pied desquels j'avais répandu une certaine quantité de fleur de soufre me prouvèrent, l'année suivante, par l'activité de leur végétation, qu'ils s'étaient bien trouvés de ce mode de traitement.

Aussi fus-je heureux de lire dans le bulletin de la Société d'agriculture un mémoire de M. Marès sur ce sujet, et d'assister à une conférence qu'il fit à Carpentras au commencement de l'été de 1868, et dans laquelle il préconisait l'emploi du soufre pour le traitement de la vigne, que l'on croyait à cette époque atteinte seulement de la maladie que l'on désignait sous le nom de pourriture.

Vers la même époque, M. Planchon, professeur d'histoire naturelle de la Faculté de Montpellier, étudiait de son côté la maladie qui jetait la désolation dans le midi de la France, et ayant constaté sur les racines atteintes de la contagion la présence d'un puceron qui s'y trouvait souvent en très-grand nombre, il émit l'opinion que la cause du mal provenait tout entière de l'existence du puceron, lequel se nourrissait des sucs en circulation dans les racines, ce qui empêchait ainsi la séve de suivre son cours. Cette dernière en s'extravasant provoquait la formation de renflements, de nodosités, qu'on remarquait sur les racines attaquées, ce qui empêchait ces dernières de remplir leurs fonctions.

Cette découverte, qui a fait tant de bruit, détourna l'attention des viticulteurs, et la dirigea vers un autre objet. Dès lors on chercha le moyen de détruire l'insecte qui, suivant

M. Planchon, était la cause de tout le mal que l'on observait dans les vignes. Pour moi, je persistai dans mon opinion; seulement, j'admis qu'au lieu d'avoir un seul ennemi à combattre, il s'en présentait deux, un cryptogame et un insecte hémiptère. Je croyais être venu à bout du premier en employant le soufre, je crus pouvoir détruire le second au moyen de la chaux, qui est un agent toxique pour toutes sortes d'insectes.

Dans ce but, j'ajoutai aux 100 grammes de soufre que j'employais dans mes premiers essais, 500 grammes de chaux éteinte et finement pulvérisée, et ayant pratiqué une cuvette au pied des ceps atteints par la maladie, j'enfouis ce mélange de manière qu'il se trouvât en rapport avec les racines attaquées. J'eus la satisfaction de voir que, sous l'influence de ce moyen curatif, la végétation avait repris un essor qui me prouva que les substances employées exerçaient la plus heureuse influence sur les ceps atteints par la maladie. Il ne me restait plus, pour compléter leur guérison, qu'à ajouter aux substances médicamenteuses quelque engrais actif qui vînt ajouter son effet à celui des médicaments employés.

La période de mes essais avait duré quatre ans, et m'avait conduit à l'automne de 1871 qui ne me donna qu'une faible récolte, surtout dans quelques parties de mon vignoble, plus particulièrement attaquées. Je pris alors la résolution d'aborder franchement la solution d'un problème que je croyais avoir résolu théoriquement, mais à laquelle il manquait la sanction pratique d'une expérience faite en grand. Je choisis dans mon vignoble un hectare qui m'avait donné à l'époque de la dernière récolte les plus faibles rendements, car il m'avait à peine fourni 20 hectolitres de vin, et je résolus d'appliquer à chaque cep le procédé qui m'avait si bien réussi dans les expériences préliminaires dont j'ai fait connaître les résultats. Je plaçai donc au pied de chaque cep qui garnissait cet hectare, et dont le nombre s'élevait à 5,000, 100 grammes de soufre en fleur, ou leur équivalent que j'obtenais en employant un plâtre soufré qui se rencontre dans le voisinage de ma propriété, lequel contient 30 pour 100 de soufre, en sorte qu'en ajoutant aux 500 grammes de chaux que j'employais 500 grammes de plâtre pulvérisé, je me trouvais dans les mêmes conditions, sinon meilleures, que celles où je m'étais placé en ajoutant à la chaux 100 grammes de soufre.

De plus, pour activer encore la végétation, et fournir au sol la quantité d'azote et de potasse qui trop souvent lui fait défaut, j'additionnai le mélange précédent de 125 grammes d'azotate de potasse ou salpêtre. Il me fallut donc, pour traiter mon hectare de vigne, employer 2,500 kilogrammes de chaux, 2,500 kilogrammes de plâtre soufré et 1,250 kilogrammes d'azotate de potasse, ce qui me constituait en dépense pour une somme de 700 francs environ.

Après avoir broyé et mélangé intimement ces diverses substances, je procédai à leur emploi de la manière suivante. Je commençai par creuser au pied de chaque cep une cuvette assez profonde pour mettre à découvert les racines supérieures de la vigne, et, après avoir introduit dans une mesure en bois dont la capacité pouvait contenir un peu plus d'un kilogramme du mélange précédent, je plaçai cette dose d'amendement autour des racines de la vigne que je recouvrais avec la terre extraite de la cuvette, puis je nivelai le sol et le saupoudrai avec de la chaux éteinte et pulvérisée en employant le soufflet qui me servait au soufrage de la vigne.

Cette dernière opération avait pour but de faire que si le puceron s'échappait de sous terre pour aller gagner d'autres ceps, il en fût empêché par la présence de la chaux qui recouvrait un espace qu'il ne pouvait franchir sans y trouver la mort.

Je viens d'exposer la méthode préventive et curative que j'ai employée, il ne me reste plus qu'à faire connaître les résultats qu'elle m'a donnés. A la récolte de 1871, la dernière que j'ai obtenue avant d'avoir mis en pratique mon procédé, l'hectare de vigne sur lequel j'ai opéré ne m'avait fourni, ainsi que je l'ai dit, que 20 hectolitres de vin. Dans l'automne qui suivit la vendange, j'appliquai à chaque cep la dose d'amendement que j'ai fait connaître, et à la récolte de 1872 j'ai obtenu, du même hectare de vigne, 80 hectolitres de vin, c'est-à-dire un excédant de produit de 60 hectolitres qui, au prix de 25 francs l'hectolitre, représente une somme de 1,500 francs, plus de deux fois supérieure à celle qu'a nécessitée la restauration de ma vigne.

Ainsi, à la première année d'essai, le produit de mon hectare de vigne a quadruplé, et à

la seconde année son rendement a encore augmenté, car il a été de 100 hectolitres, c'est-à-dire quintuple de ce qu'il était dans les dernières années, avant que j'eusse appliqué ma méthode de traitement.

L'effet de cet amendement est loin d'être épuisé, car, si j'en juge par les apparences, la récolte de cette année sera supérieure à celle de l'année précédente. Je puis donc dire, sans être taxé d'exagération, que le phylloxera est vaincu, et que ses ravages ne sont plus à craindre : que la méthode curative que j'ai indiquée satisfait à toutes les conditions que l'on est en droit d'exiger, c'est-à-dire qu'elle est simple, peu coûteuse, d'une application facile et, par conséquent, à la portée de tous les viticulteurs.

Extrait de la brochure publiée à Villefranche. In-12 de 52 pages, 1875.

Ce qu'il est bon de remarquer dans le traitement de l'agriculteur d'Apt, c'est qu'il a guéri ses vignes en employant de simples amendements, plus du soufre en poudre ou un plâtre soufré naturellement, dit-il. Or, M. Dumas, dans la note qu'il a publiée (voir notre dernier numéro, page 632), recommande « de mêler le sulfocarbonate avec un engrais pulvérulent, tel que la sciure de bois, la corne torréfiée, les tourteaux, le plâtre en poudre, la chaux éteinte, etc. » C'est donc le même traitement, à l'exception qu'il remplace le soufre par le sulfocarbonate. Quant à la chaux qu'il recommande, c'est pour retarder seulement la décomposition du sulfocarbonate. L'agriculteur d'Apt la considère, lui, comme un violent insecticide.

M. Dumas doit donc avec cette addition guérir aussi les vignes phylloxérées, puisque M. Morel a guéri les siennes et qu'il a une expérience de quatre années en sa faveur.—Dr Q.

DESTRUCTION DU PHYLLOXERA.

Par M. Rohart.

Dans une communication faite à la Société centrale d'Agriculture le 7 juillet dernier, M. Dumas s'est exprimé ainsi sur le procédé employé par M. Rohart :

« M. Rohart vient de prouver qu'avec le temps on arrive à constater des résultats. Son procédé, qui consiste à insuffler dans le sol du vignoble de l'air chargé de vapeurs provenant du coaltar ou des divers composés plus ou moins volatils qui existent dans le goudron, a produit des effets qui paraissent bien certains. Il faut laisser essayer tous les procédés avant de prononcer sur aucun. Il n'y a que deux choses que nous condamnons : c'est, d'une part, l'inertie des propriétaires qui, en présence d'un immense danger, attendent simplement en se croisant les bras et sans rien expérimenter; c'est, d'autre part, la hâte de conclure (1) avant d'avoir fait des expériences nombreuses et répétées dans des conditions variées. »

Les deux lettres suivantes ont été adressées à M. le ministre de l'agriculture.

A Monsieur le Ministre de l'agriculture et du commerce.

Monsieur le Ministre,

J'ai l'honneur de porter à votre connaissance les heureux résultats obtenus sur ma terre

---

(1) C'est sans doute à la presse bordelaise que M. Dumas veut répondre en ce moment, car nous lisons ce qui suit dans le *Journal d'agriculture pratique* du 15 juillet dernier, page 89 :

« La presse bordelaise, après celle du Midi, publie en ce moment un rapport sur des expériences contre le Phylloxera qui ont été faites avec le sulfocarbonate de potassium dans le département du Gard.

Les personnes qui s'inspirent de ce document considèrent déjà le procédé proposé par M. Dumas et *patronné* par M. le ministre de l'agriculture comme impuissant contre l'insecte, comme nuisible à la plante, comme impraticable à la grande culture, comme une source de déceptions amères dont il faut se détourner avec mépris et qu'on doit s'empresser d'oublier. »

Inutile de faire ressortir l'énormité de cette critique malveillante et presque injuste. Dr Q.

de Mongaugé, par M. F. Rohart, dans sa campagne contre le phylloxera. Ces résultats, qui méritent une grande attention, ont été constatés par plusieurs délégués de l'Académie des sciences, comme je vais avoir l'honneur de vous l'expliquer.

A la suite des opérations d'essai faites l'automne dernier par M. Rohart, j'ai pu constater, au printemps de cette année, que les vignes opérées ont commencé à pousser quinze jours avant les autres, et qu'elles ont constamment montré une végétation splendide.

Le 26 mai dernier, MM. M. Girard et Boutin, délégués de l'Académie des sciences, constataient officiellement les bons effets produits sur ce champ d'expériences. Les premiers rangs, reconnus pour avoir été traités avec des substances inefficaces, avaient encore du phylloxera, et étaient d'une végétation languissante; mais arrivés aux rangs traités avec les produits employés par M. Rohart, et malgré une inspection très-attentive des racines pendant près de cinq heures, MM. Girard et Boutin ne purent reconnaître la présence d'un seul phylloxera, ainsi que le faisait pressentir d'ailleurs une luxuriante végétation.

Ces messieurs constataient également que sur la plupart des racines extraites du sol, on retrouvait du chevelu ou radicules de formation récente, et, en outre, l'épiderme des racines présentait fréquemment des surfaces lisses et brillantes, qui sont aussi l'indice d'un état sanitaire satisfaisant.

L'examen des racines les plus pivotantes donna constamment les mêmes résultats. Quant aux racines traçantes, messieurs les délégués en firent lever en différents endroits qui avaient de $0^{m}.80$ à $1^{m}.20$ de long, et même 2 mètres, toujours de manière à conserver autant que possible le système radiculaire, et même dans ces conditions, il a été impossible de retrouver un seul phylloxera.

Le 3 juin, M. Mouillefert, délégué de l'Académie des sciences, et M. Truchot, professeur à l'Académie de Clermont, constataient d'une manière aussi sérieuse les essais très-concluants de M. Rohart.

Les rangs opérés avec les différents produits pyrogénés mis en œuvre, dont l'emploi est devenu définitif, n'ont plus de phylloxeras. Le treizième rang, traité avec le carbonate d'ammoniaque, a été, comme lors de l'inspection de MM. M. Girard et Boutin, trouvé couvert de phylloxeras à tous les ceps.

Une nouvelle constatation a été faite depuis, par les soins très-assidus de M. Mouillefert, aux rangs douze et quatorze, mais sans donner trace aucune de l'insecte. Donc le treizième rang seul, traité avec un produit sans action, est encore malade.

Mais il y a plus, Monsieur le Ministre : à l'automne dernier les opérations de M. Rohart s'étaient arrêtées au trente et unième rang; jusque-là, en effet, depuis le quatorzième, on n'a plus trouvé aucun insecte, et en même temps, de nombreux chevelus se formaient partout; mais le trente deuxième rang reste toujours couvert de phylloxeras, comme à l'automne. M. Mouillefert l'a constaté lui-même.

Ainsi l'insecte a été détruit complétement, et non-seulement la vigne n'a pas souffert des produits employés, mais elle manifeste une grande vigueur de végétation qui contraste singulièrement à côté des ceps non opérés qui ne sont que chétifs et rabougris.

Un fait important à consigner ici, c'est que les ceps traités n'ont reçu aucune espèce de fumure, et qu'ils sont sauvés sans que le sol ait pu même recevoir les façons ordinaires.

Avant de terminer leurs constatations, MM. M. Girard et Boutin et, plus tard, MM. Mouillefert et Truchot, ont vu pratiquer les opérations dans l'une des pièces les plus phylloxerées du vignoble de Mongaugé. Le travail était des plus difficiles, parce que l'absence des pluies, depuis trois mois, avait durci le sol au point de rendre tout labour impossible, et que la terre était devenue à peu près impénétrable, sans parler des difficultés résultant d'un feuillage déjà très-développé, et surtout du commencement de la floraison. Malgré ces mauvaises conditions et ces obstacles, MM. les délégués n'ont pu constater que la présence des cadavres des phylloxeras sur des ceps traités depuis huit jours seulement. Ces résultats ont été obtenus à l'aide de différents produits industriels parfaitement connus et coûtant, en moyenne, 10 francs les 100 kilogrammes.

Depuis lors, MM. Girard et Boutin, reconnaissant la valeur des travaux de M. Rohart, et justement persuadés que leurs bons résultats doivent avoir une grande importance pour

l'avenir, sont venus me demander de revenir à l'automne faire de nouvelles constatations, avec d'autant plus d'assurance que la réussite leur semble être inévitable. M. Mouillefert, lui aussi, doit revenir; car si les sulfocarbonates demandent de l'eau, affirmait-il, les opérations de M. Rohart seront privilégiées pour les terrains secs et les nombreuses contrées qui manquent absolument d'eau.

Tels sont les faits sérieux et très-importants que je tenais à soumettre à votre appréciation.

Veuillez recevoir, etc. De Laage de Saluces,
Propriétaire-viticulteur, château de Mongaugé.

Commune de Cherac (Charente-Inférieure), le 25 juin 1875.

Monsieur le Ministre,

M. de Laâge m'a communiqué la lettre qu'il a eu l'honneur de vous adresser le 25 de ce mois, au sujet des applications que j'ai faites, dans son vignoble, contre le phylloxera.

Veuillez, Monsieur le Ministre, me permettre de compléter cette communication en y ajoutant tout ce que je puis en faveur de la question.

Avant la lettre de M. Laâge, j'ai pris publiquement, dans les journaux spéciaux, des engagements précis que je crois devoir porter à votre connaissance.

J'ai dit : « Maintenant que des résultats pratiques ont prononcé, et que nous avons l'opinion de la vigne, il faut conclure : j'offre de prendre tels engagements réguliers que l'on voudra, pour sauver un vignoble. J'accepte à l'avance, sans hésitation ni réserve, toutes les responsabilités légales, et, au besoin, je fournirai caution. »

Je maintiens ces engagements, et, en conséquence, j'ai l'honneur de vous informer, Monsieur le Ministre, que je suis entièrement à votre disposition pour opérer partout où vous le jugerez convenable, et dans telles conditions qu'il vous plaira; mais, si vous voulez bien, Monsieur le Ministre, déférer au vœu d'un inventeur qui ne cherche que la lumière, je vous prierai d'ordonner qu'il soit procédé concurremment avec tels autres procédés ou moyens connus que vous voudrez bien désigner, afin que les comparaisons puissent se faire utilement dans l'intérêt de tous, comme dans l'intérêt de la vérité.

Veuillez, Monsieur le Ministre, etc. F. Rohart,
Manufacturier-chimiste, rue Legendre, 55.

Paris, le 26 juin 1875.

Comme nous pensons que M. Rohart veut désigner surtout en ce moment le procédé de M. Dumas, *patronné* par M. le ministre de l'agriculture, nous croyons devoir publier la notice que vient de publier M. Mouillefert sur l'emploi de ces sels, car ce que nous désirons surtout, c'est le triomphe de tant d'efforts. Dr Q.

NOTICE SUR L'EMPLOI DU SULFOCARBONATE DE POTASSIUM

POUR COMBATTRE

LA MALADIE DE LA VIGNE CAUSÉE PAR LE PHYLLOXERA.

Par M. P. Mouillefert,

Délégué de l'Académie des sciences et du ministère de l'agriculture.

La vigne, à l'état normal, tire sa nourriture du sol au moyen des parties les plus ténues de ses racines, dont l'ensemble est appelé *chevelu*. Le Phylloxera, en se fixant sur ces organes, altère profondément leur fonction ; il les détruit même, et la plante, ne pouvant dès lors se nourrir, faute d'organes d'absorption, elle meurt de faim. Quand une vigne phylloxerée a

son chevelu détruit, elle est vouée à une mort certaine; ce n'est toujours qu'une question de temps, et tous les engrais, quels qu'ils soient, que quelques personnes conseillent, ne peuvent éviter ce dénoûment, ni même le retarder.

Le Phylloxera est la cause de la maladie, on ne peut en douter; par conséquent, pour guérir la vigne, il faut détruire l'insecte parasite auteur de tout le mal.

Jusqu'ici, un grand nombre de procédés et de substances ont été proposés pour combattre la terrible maladie. La plupart de tous ces remèdes ont été essayés méthodiquement à la station viticole de Cognac; quelques-uns seulement ont produit des effets sensibles sur les vignes de la grande culture; un seul nous a donné des résultats satisfaisants : ce sont les sulfocarbonates alcalins, particulièrement celui de potassium.

Ce dernier produit possède surtout une énergie remarquable sur le Phylloxera, et de tous les insecticides qui ont été proposés jusqu'ici pour combattre cet animal, ce sulfocarbonate est le plus efficace : 1 centimètre cube dissous dans 1 hectolitre d'eau (c'est-à-dire une forte goutte), forme une solution encore susceptible de le tuer par contact en moins de vingt-quatre heures, soit donc une proportion de 1 cent-millième. Les vapeurs que cette substance dégage ne sont pas moins énergiques sur le parasite de la vigne.

Comme on le voit, l'arme est donc puissante ; il ne s'agit plus dès lors que de s'en bien servir. Voici, à cet égard, quelques notions.

L'application utile des sulfocarbonates alcalins à la guérison de la vigne suppose :

1° Que toute la surface infestée soit traitée;

2° Que le toxique soit porté assez profondément pour atteindre tous les Phylloxeras. Ces deux conditions concourent à la destruction complète de l'insecte cause de la maladie.

Des nombreux essais exécutés l'année dernière à Cognac, il résulte que le meilleur moyen d'obtenir une diffusion parfaite du produit dans le sol, difficulté de la question, consiste à se servir de l'eau comme véhicule ; que le sol soit compacte, pierreux, profond ou léger, la diffusion peut être toujours parfaite, si ce dernier liquide est en quantité suffisante.

Le sulfocarbonate de potassium constituant, comme nous l'avons vu, un toxique très-énergique, même en solution très-étendue, on n'a donc pas à craindre qu'une trop grande dilution, en rendant la répartition plus parfaite, en fasse un remède impuissant.

Ces principes de l'application du sulfocarbonate étant bien compris dans toutes les circonstances, et l'opération étant bien exécutée, le succès peut être certain. Comme il n'existe, pour ainsi dire, pas deux vignobles identiques sous le rapport des conditions, nous pourrions nous en tenir à ces recommandations générales, en laissant, pour chaque cas particulier, les détails d'exécution aux propriétaires de vignes malades; néanmoins, nous allons encore entrer dans quelques explications au sujet de l'application du remède que nous recommandons.

La quantité d'eau employée comme véhicule pourra être plus ou moins grande, suivant l'état d'humidité du sol, et suivant aussi que l'on pourra compter ou non sur des pluies très-voisines; mais elle ne pourra être complétement supprimée, tant à cause de la difficulté qu'il y aurait de bien répartir la faible quantité de toxique reconnue nécessaire, que de la difficulté qu'il y aurait de le faire descendre immédiatement à une profondeur suffisante pour assurer la destruction de l'insecte.

Il ressort aussi des expériences effectuées à Cognac sur diverses vignes de la grande culture, que, d'une manière générale, pour bien appliquer les sulfocarbonates alcalins, il faut que le sol soit partagé en petites excavations profondes de 10 à 15 centimètres, et larges d'environ 60 centimètres. Comme toute la surface infestée doit être traitée, on s'arrange de façon que ces excavations soient assez rapprochées les unes des autres, pour que l'eau, étant versée dans chacune d'elles, les séparations soient imbibées. Il faut donc, en général, une de ces excavations par mètre carré; les intervalles, ou séparation entre chaque trou, étant alors de 20 centimètres, ils peuvent être facilement pénétrés par l'eau.

On devra toujours faire en sorte qu'une de ces excavations renferme un cep dans son milieu. En général, on ne pourra pas beaucoup creuser ces trous si l'on ne veut être embarrassé de la terre.

Cela fait, s'il s'agit d'un sol profond, où les racines de la vigne pénètrent à environ 1 mètre

on prendra 60 ou 70 centimètres cubes de sulfocarbonate, marquant 38 ou 40° Baumé ; on les mélangera, suivant l'humidité du sol, à une quantité d'eau pouvant varier de quelques litres à 30 litres et même plus, et l'on versera la solution ainsi obtenue dans le trou. Dans le cas où l'on opérerait avec beaucoup d'eau, par exemple avec 20 ou 30 litres d'eau par mètre carré, ou par excavation contenant un cep, il est préférable de verser tout d'abord la solution toxique diluée dans quelques litres d'eau, puis de verser ensuite de l'eau pure, afin de pousser le poison dans les profondeurs du sol. S'il fallait 30 litres d'eau, par exemple, dans les deux premiers arrosoirs (chaque arrosoir étant de 10 litres), on mettrait la substance répartie également, et le troisième, ne contenant que de l'eau pure, serait versé en dernier lieu, quand la solution toxique serait absorbée par le sol.

Dans les sols peu profonds et perméables, où les racines de la vigne ne s'enfoncent pas à plus de 50 à 60 centimètres et même moins, 40 à 50 centimètres cubes de sulfocarbonate seront bien suffisants pour 1 mètre carré.

Pour diminuer le plus possible les frais de main-d'œuvre de l'application du remède, il faut faire le traitement en même temps qu'on donnera une façon à la vigne ; que cette façon soit exécutée à la charrue ou à la houe à main, les principes ci-dessus servant de guide, il sera toujours facile aux ouvriers de disposer la terre de manière à recevoir la substance.

L'eau nécessaire, comme véhicule du toxique, pour l'entraîner dans les profondeurs du sol, est un obstacle à l'emploi de ce procédé de destruction du Phylloxera. Aussi l'époque la plus convenable pour l'application du sulfocarbonate est-elle la saison des pluies. Durant l'hiver, lorsque le sol se trouve déjà gorgé d'humidité, quelques litres, nécessaires seulement pour obtenir une bonne répartition du produit, suffisent ; mais chaque fois qu'on le pourra, il ne faudra pas épargner l'eau, la solution qu'on obtiendra sera toujours assez énergique, et l'on aura toute chance d'atteindre les Phylloxeras situés aux plus grandes profondeurs.

Si l'on n'a qu'une petite tache, quand même devrait-on traiter en été et se procurer difficilement l'eau nécessaire pour poursuivre le succès de l'opération, nous conseillons toujours aux viticulteurs de faire le sacrifice du traitement de la partie malade.

La vigne, traitée une fois et guérie, ne sera pas, cela va sans dire, préservée des attaques futures de l'insecte ; mais, prise à temps, la récolte sera assurée. Si, au contraire, on attend, pour traiter, que les ceps soient déjà très-affaiblis par la maladie, il leur faudra plusieurs années, et peut-être autant de traitements pour qu'ils recouvrent leur ancien état.

Après la destruction du Phylloxera, une bonne fumure abrégera beaucoup la *convalescence* de la plante.

Voilà, en quelques mots, les principes du traitement des vignes par les sulfocarbonates alcalins ; ces notions étant bien comprises, l'application du remède, suivant les circonstances qui pourront se rencontrer, ne saurait, nous l'espérons, présenter aucune difficulté (1).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 28 juin. — M. Janssen, de retour à Paris depuis la veille, assiste à la séance.

— M. Fremy, président de l'Académie, lui prononce un discours auquel l'illustre voyageur répond de son mieux. M. Janssen annonce qu'il rendra compte de son expédition très-prochainement.

— M. Chevreul continue la lecture de ses mémoires sur la vieillesse. Comme toujours, M. Chevreul ne veut aborder que des sujets sur lesquels il se sent compétent.

— M. Le Verrier met l'Académie au courant des travaux en voie d'exécution à

(1) On trouve du *sulfocarbonate de potassium* : 1° chez M. Gelis, 47, rue Meslay, Paris ; 2° chez M. Dorvault, 7, rue de Jouy, Paris.

l'Observatoire. Les savants étrangers qui viennent assister au congrès de la Société de géographie pourront donc, sur le désir de M. d'Abbadie, venir à l'Observatoire et ils y trouveront en état tous les grands et beaux instruments qu'il renferme.

— Observations magnétiques exécutées dans la presqu'île de Malacca. Lettre de M. Janssen en date de Singapore, 16 mai 1875, à M. le Secrétaire perpétuel.

— Sur la distribution du magnétisme dans une lame mince de grande longueur; par M. J. Jamin.

— Sur la trombe de Châlons : examen des faits et conclusion; par M. Faye.

— Sur le partage d'un acide entre plusieurs bases dans les dissolutions; par M. Berthelot.

— Sur les hydrocarbures qui prennent naissance dans la distillation des acides gras bruts en présence de la vapeur d'eau surchauffée; par MM. A. Cahours et E. Demarçay.

— Note sur les électro-aimants tubulaires à noyaux multiples; par M. Th. du Moncel.

— Influence de l'air comprimé sur les fermentations; par M. Paul Bert. — Voici les conclusions du mémoire de l'auteur :

« 1° L'oxygène à forte tension arrête les fermentations proprement dites qui ne reparaissent plus quand on rétablit la pression normale : il tue les êtres ferments.

2° Il est sans action appréciable sur les ferments diastasiques, qu'il permet même de conserver actifs pendant un temps illimité.

On comprend que cette méthode nouvelle d'analyse pourra être utilement appliquée à l'étude des problèmes qui divisent encore les physiologistes. Le sang charbonneux, le sang des maladies infectieuses, les liquides pathologiques, les virus, les vénins, doivent-ils leur action à des corpuscules analogues aux vrais ferments, où à une altération des liquides agissant à la manière d'un ferment diastasique? Les résultats constatés après le séjour dans l'air comprimé devront apporter sur cette question des lumières nouvelles. »

— M. Trécul, à la suite de la communication de M. Bert, fait les remarques suivantes :

« Les faits intéressants que M. Bert vient de décrire ne sont point en contradiction avec les opinions que je soutiens depuis longtemps. En effet, les phénomènes hétérogéniques, que j'ai exposés si souvent ne s'accomplissent que dans des liquides contenant des matières organisées vivantes en dissolution, ou dans le protoplasma contenu à l'intérieur de cellules vivantes mises en macération.

Dans les expériences de M. Bert, les matières organisées étant tuées, tout phénomène vital cessant sous l'influence d'une très-forte pression, il est clair qu'aucun phénomène hétérogénique, tel que ceux que j'ai décrits, ne peut avoir lieu. »

On sait que M. Paul Bert a fait de ses curieuses expériences le sujet d'un brevet d'invention. Nous avons publié ce brevet dans le numéro de septembre 1874, page 878. Or, M. Reynoso, bien connu des chimistes pour sa perspicacité et son savoir, a breveté le même principe, et son brevet est antérieur de plus de cinq mois. Voici, en effet, les dates précises :

Paul Bert. — Brevet n° 102253, du 18 février.

Reynoso. — Brevet n° 99993, du 24 juillet 1873, avec des additions du 13 août 1373, des 17 et 22 juin 1874, du 1er juillet et 25 novembre de la même année.

— Mémoire sur le mouvement de rotation de la terre; par M. E. Mathieu.

— Étude des décharges électriques dans les fils métalliques fins; par M. Melsens.

— De l'influence du magnétisme sur l'extra-courant; par M. Treve. Note présentée par M. Edmond Becquerel.

— Equivalence chimique des alcalis dans les cendres de divers végétaux; par MM. P. Champion et H. Pellet.

— Sur la présence du bioxyde d'hydrogène dans la sève des végétaux; par M. J. Clermont.

— Sur les travaux de la mission chargée d'étudier le projet de mer intérieure en Algérie. Note de M. Roudaire.

— M. Gueyraud, après avoir constaté l'effet utile de l'ammoniaque pour la destruction du Phylloxera, a construit un appareil propre à déterminer rapidement l'injection de ce liquide dans le sol autour des ceps attaqués.

— M. A. Rivière adresse une note sur l'origine des calcaires.

— MM. Paquelin et Jolly adressent, pour le concours du prix Barbier, une analyse comparative des sangs artériel et veineux au point de vue de leur constitution minérale.

— M. le docteur Déclat adresse une note sur le charbon de l'homme et prie l'Académie de la comprendre, avec une note présentée le 25 janvier, parmi les pièces admises à concourir pour le prix de médecine et de chirurgie.

— MM. L. Kessler et B. Faure adressent une note sur un nouvel appareil pour la concentration de l'acide sulfurique.

— M. Glénard adresse une réclamation de priorité relative aux faits énoncés dans une note de M. Gautier, intitulée : *Sur la production de la fibrine du sang.*

— Parallaxe solaire déduite de la combinaison de l'observation de Nouméa avec l'observation de Saint-Paul; par M. Ch. André.

— Sur les valeurs numériques des intervalles mélodiques dans la gamme chromatique chantée. Note de M. Bidault, présentée par M. Desains.

— Nouvelles flammes sonores. Note de M. C. Decharme.

— Action du chlore sur l'éther isobutyliodhydrique. Note de M. Prunier, présentée par M. Berthelot.

— Sur la force portative des aimants de M. Jamin. Note de M. A. Sandoz.

— Appareils schématiques nouveaux relatifs à la respiration. Note de M. G. Carlet, présentée par M. Milne-Edwards.

— De l'influence des solanées vireuses en général, et de la Belladone en particulier, sur les rongeurs et les marsupiaux. Note de M. E. Heckel. présentée par M. Chatin. Voici les conclusions des recherches de l'auteur :

« 1° Chez les animaux réfractaires aux solanées vireuses, la quantité d'alcaloïde introduit, toujours assez faible, est détruite dans le torrent circulatoire à mesure qu'elle est absorbée, et est éliminée sous un état que l'on ne connaît pas;

2° L'élimination de l'alcaloïde par les reins ne commence qu'après que la quantité introduite d'un coup dans la circulation dépasse 0gr.45; à cette dose, l'agent destructeur est vraisemblablement insuffisant, et l'alcaloïde, après avoir manifesté sa présence par la mydriase, est éliminé rapidement et en nature par les organes d'excrétion;

3° Les animaux vertébrés sont d'autant plus sensibles aux *solanées vireuses* que leur système nerveux est plus perfectionné. »

— M. L'abbé Lamey adresse de Dijon, par l'entremise de M. D'Abbadie, une observation météorologique.

— M. E. Robert adresse une note sur les gouttelettes d'eau dont le froment et les prêles sont recouverts le matin.

— M. Chasles fait hommage à l'Académie, de la part de M. G. Govi, d'un opuscule inédit, relatif à Galilée, qu'il a découvert à Rome, dans la bibliothèque Barberini.

« C'est un discours lu au Collége romain, en mai 1611, par un Père de la compagnie de Jésus, sur les découvertes que Galilée venait de faire dans le ciel, publiées à Venise, le 12 mars 1610, dans l'opuscule intitulé : *Nuncius sidereus.* Ce discours, que M. Govi a fait imprimer, a pour titre : *Nuncius sidereus Collegii romani* : il est assez favorable à Galilée, dont l confirme la découverte et ne laisse guère pressentir l'opposition que les Pères de la compagnie de Jésus firent plus tard à l'illustre astronome. M. Govi l'a fait précéder de quelques éclaircissements qui auront beaucoup d'intérêt pour tous ceux qui aiment à connaître l'histoire de Galilée et les origines de la philosophie expérimentale. »

— M. Sacc adresse une note sur la fermentation, et une brochure sur un procédé de conservation des viandes et des légumes, procédé dont l'Académie n'a pas voulu s'occuper, ce qui a tant irrité le fermentescible Neuchâtelois.

Séance du 5 juillet. — M. Chevreul continue ses excursions dans le champ de la vieillesse. — Comme tout doit être vieux dans une pareille exploration, il rappelle des expériences de 1812 faites avec cet excellent père Deleuze, et refait pour la dixième fois, au moins, l'histoire de la *baguette divinatoire* et du *pendule explorateur.* La note de M. Chevreul, comme souvenir de jeunesse, est écrite avec esprit et se laisse lire avec plaisir. Si M. Che-

vreul écrit un jour ses Mémoires, s'il ne les a pas commencés encore, nous l'engageons à le faire; il y aura certainement beaucoup à apprendre à leur lecture.

— Sur la distribution du magnétisme dans les faisceaux de longueur infinie composés de lames très-minces; par M. J. Jamin. — Mais c'est tout un ouvrage qu'écrit là M. Jamin sur les aimants, et il nous semble qu'il est bien inutile d'avoir *réimprimé* sur la couverture des *Comptes-rendus* « qu'un membre de l'Académie ne peut donner aux *Comptes-rendus* plus de 50 pages par année, » pour si peu exécuter le règlement. Faisons d'ailleurs observer que ce règlement ne sera jamais exécuté et que, sans ses *Comptes-rendus*, l'Académie perdrait tout son prestige.

Puisque M. Jamin refait l'histoire des aimants, signalons-lui cette note que nous trouvons dans Bion, *Traité de la construction et des principaux usages des instruments de mathématiques*, 4e édition, année 1752, p. 89 :

CONSTRUCTION D'UN AIMANT ARTIFICIEL.

« Cèt instrument est composé de plusieurs lames d'acier bien dressées et bien unies, mises les unes sur les autres. Pour le faire passablement bon, il en faut du moins une vingtaine, suivant la force de l'aimant qu'on veut faire, qui ayent environ dix pouces de longueur, un pouce de largeur et demi-ligne d'épaisseur : il serait inutile de les faire plus épaisses, parce que la vertu magnétique ne se commnnique pas plus avant dans l'acier.

Ces lames étant aimantées avec une bonne pierre, on les place l'une sur l'autre suivant leurs plus larges surfaces, ayant leurs pôles de même nom tournés du même côté et formant un parallélipipède rectangle. Ces lames sont pressées par quatre étriers de laiton et autant de petits coins de même matière, marqués 3 (voir planche 10e, BB) et terminés par deux armures de fer, de longueur, largeur et épaisseur convenables. La base de leurs têtes a environ deux pouces de largeur. Ces armures sont retenues par une ceinture de laiton et serrées avec des vis marquées 2. Il y a une plaque de laiton qui les couvre par-dessus, à laquelle est attaché le pendant avec son anneau, et au-dessous est son porte-poids marqué 5. Il faut faire en sorte que le dessus du porte-poids fasse un contact le plus parfait qu'il est possible avec les têtes des armures. Quand les aimants artificiels sont bien faits et touchés avec de bonnes pierres, ils ont autant de vertu que les bons aimants naturels, et on peut s'en servir pour faire les mêmes expériences.

Il se fait aussi un aimant artificiel plus simple que celui dont je viens de parler. Ce sont trois ou quatre lames d'acier, comme le bout d'en bas des fleurets, de la longueur de 12 à 15 pouces, qu'on aimante avec une bonne pierre. On les joint ensemble en les serrant avec des étriers de laiton; le bout d'en bas qui sera le plus mince et qui aura été touché enlèvera le fer et touchera les éguilles de boussoles; mais il faut avoir soin de retoucher ces lames de temps en temps. »

— Deuxième note sur les électro-aimants tubulaires à noyaux multiples; par M. Ch. Du Moncel.

— La pluie à Montpellier, d'après vingt-trois années (1852-1874) d'observations au Jardin des Plantes; par M. Ch. Martins.

— Sur l'étage dévonien dans les Pyrénées; par M. A. Leymerie.

— M. Ch. Sainte-Claire Deville publie dans les *Comptes-rendus* la note suivante qui sent l'orage :

« Notre confrère, M. Le Verrier, directeur de l'Observatoire de Paris, a soulevé, dans une communication insérée au *Compte-rendu* de la dernière séance, et au sujet du service météorologique français, des questions qui ont un caractère essentiellement administratif.

Sur ces questions, mes fonctions me donnent le droit et m'imposent même le devoir d'avoir un avis; mais l'Académie me saura gré, j'espère, de ne le point exposer ici.

Je sais, d'ailleurs, que M. le Ministre de l'instruction publique a chargé une Commission, où siégent plusieurs membres de cette Académie, du soin d'étudier les améliorations qu'exige impérieusement, au point de vue des intérêts agricoles, l'organisation du service météorologique intérieur de la France. J'attends, en toute confiance, le résultat de ses délibérations. »

— Description du groupe des Pléiades et mesures micrométriques des positions des principales étoiles qui le composent; par M. Wolf.

— Recherches sur le protosulfure de carbone; par M. Sidot. — L'auteur a vu que, lorsqu'on expose le bisulfure de carbone à la lumière du soleil, ce liquide devient le siége d'une décomposition très-remarquable. La moitié du soufre du bisulfure se sépare et se dissout dans le bisulfure non altéré, et il se précipite une poudre rouge marron qui est le nouveau protosulfure resté inconnu jusqu'ici. M. Sidot, en chauffant cette poudre avec du soufre en excès, a pu réaliser la synthèse du bisulfure de carbone.

Cette heureuse découverte fait honneur à la perspicacité de M. Sidot.

— Sur les courants atmosphériques; par M. J.-A. Broun.

— Le Phylloxera dans le département de la Gironde; par M. Azam.

— M. Galache adresse une note sur la formation du guano. Le guano serait, suivant l'auteur, un gisement géologique au même titre que l'azotate de soude et autres sels que l'on trouve par grandes couches sur la côte du Pérou. Le guano serait une substance inorganique dans laquelle se rencontrent accidentellement des débris organiques qu'il a imprégnés des acides ou des sels dont il est lui-même composé.

— M. Rivière adresse un Mémoire sur les époques d'apparition du porphyre quartzifère, de l'eurite serpentineuse et de leurs roches dépendantes ou accidentelles.

— M. Gazan adresse une note sur la constitution du Soleil. Il rappelle les communications qu'il a faites précédemment pour établir que le Soleil n'est qu'une grosse terre en voie de se refroidir et de s'éteindre comme elle, en passant par les mêmes phases. — Renvoyé à M. Faye.

— M. H. Meyer, un homme candide, prie l'Acacémie, par l'entremise de la Légation suisse, de lui faire connaître le résultat des communications qu'il a adressées sur de nouvelles solutions de problèmes indéterminés.

— M. Le Verrier communique les éléments de l'orbite, calculés par M. Stephan, de la planète 146, *Lucine*.

— Sur les procédés d'aimantation; par M. J.-M. Gaugain.

— La noix de Bancoul. Études chimiques sur les fruits oléagineux des pays tropicaux; par M. B. Corenwinder. — L'huile exprimée des amandes de Bancoul est supérieure pour l'éclairage à l'huile de colza et peut être brûlée sans subir d'épuration. Une simple filtration suffit pour la rendre claire et limpide. Il paraît aussi que cette huile est très-siccative, et des personnes autorisées prétendent qu'appliquée en couches sur la coque d'un navire elle préserve celle-ci pendant longtemps de toute espèce d'altération. Des expériences intéressantes auraient été faites à cet égard sur des navires de l'État, en Cochinchine et à la Guyane.

Cette huile serait donc bonne à employer, mais il faudrait que ce fût dans le pays même qu'on la préparât. — Transporter le fruit en France reviendrait trop cher.

— Sur la gomme du vin et sur son influence sur la détermination du glucose; par M. G. Chancel.

— Éthylène chlorobromé : isométrie de son chlorure avec le bromure d'éthylène perchloré. Note de M. Ed. Bourgoin.

— Influence du calcaire sur la dispersion des plantes dites *calcifuges*. Note de M. Ch. Contejean, présentée par M. Duchartre.

— Sur l'absorption des liquides colorés. Note de M. Cauvet, présentée par M. P. Duchartre.

— M. A. Devergie rappelle, à propos de la communication de MM. Bergeron et L'Hôte sur la présence du cuivre dans les divers organes de l'organisme, qu'il avait annoncé à l'Académie de médecine, le 18 octobre 1838, la découverte qu'il avait faite du cuivre et du plomb dans les cendres de l'estomac et des intestins de l'homme.

C'est possible, mais les expériences de M. L'Hôte sont autrement concluantes que celles du papa Devergie, qui n'avait pas, à cette époque, toutes les ressources que la chimie moderne fournit aujourd'hui. Il était donc nécessaire qu'elles fussent refaites pour que la justice pût prononcer avec confiance.

Séance du 12 juillet. — M. Le Verrier, à la suite du procès-verbal, fait remarquer que l'article de M. Ch. Sainte-Claire Deville (voir plus haut séance du 5 juillet) mentionné au procès-verbal et inséré à la page 28 des *Comptes-rendus*, n'a pas été lu à la séance, ce qui est contraire à la règle, du moment que M. Deville attaque dans cette note M. Le Verrier qui ne s'était occupé en rien de lui. — Cette note de M. Le Verrier est plus grave qu'elle ne le paraît, car elle constitue ni plus ni moins un faux au procès-verbal.

— Note de M. Chevreul sur l'explication de nombreux phénomènes qui sont une conséquence de la vieillesse (le rabâchage par exemple). Troisième Mémoire, quatrième extrait (fin).

Dans cette dernière partie, M. Chevreul étudie les caractères distinctifs des trois couleurs dites primitives, le bleu, le jaune et le rouge. Nous ne voyons pas trop ce que la vieillesse a à faire dans cette étude, mais enfin, puisque c'est fini, inutile d'insister davantage.

— Les désastres de l'ouragan de 1860, près la Réunion, sont-ils imputables aux lois cyclo niques? par M. Faye. *Article du règlement de l'Académie* : « Un membre de l'Académie ne peut donner aux *Comptes-rendus* plus de 50 pages par année. »

— Note de M. Hirn, relative au Mémoire de M. Kretz, sur l'élasticité des machines en mouvement.

— M. de Lesseps, à l'occasion de l'Exposition universelle de géographie, demande que le grand ouvrage descriptif de l'Égypte qui se trouve à la Bibliothèque de l'Institut, figure dans l'exposition française. C'est une bonne idée, surtout pour faire prendre l'air à ces immenses in-folios, seulement le bibelot est bien ancien pour une exposition des progrès de la science géographique.

— Théorie des nombres parfaits. Mémoire de M. J. Carvallo, présenté par M. Hermite.

— Phénomènes magnéto-chimiques produits au sein des gaz raréfiés dans les tubes de Geissler, illuminés à l'aide de courants induits. Troisième note de M. J. Chautard.

— Sur le miroir-équerre, instrument destiné à tracer des angles droits sur le terrain et pouvant être utilisé dans la mesure rapide des grandes distances; par M. Gaumet.

— Sur l'acide borique fondu et sur sa trempe; par M. V. de Luynes.

— Sur les lois des échanges d'ammoniaque entre les mers, l'atmosphère et les continents ; note de M. Th. Schœlsing.

— Description et analyse d'une masse de fer météorique tombée dans le comté de Dickson (Tennessee): par M. Lawrence Smith.

— Éphéméride calculée par M. E. Stéphan de la planète *Lucine*.

— Sur l'aimantation temporaire de l'acier; note de M. Bouty, présentée par M. Jamin.

— Théorie des tempêtes; conclusions; note de M. H. Peslin.

— Dosage du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates alcalins industriels; par MM. Delachanal et Mermet. — Nous publierons cette note qui arrive à propos.

— Sur la préparation du tungstène et la composition du wolfram ; note de M. F. Jean. Nous publierons cette note *in extenso*.

— Sur quelques dérivés nouveaux de l'anéthol; note de M. Fr. Landolph, présentée par M. Berthelot.

— Recherches sur l'émétine; Mémoire de M. A. Glénard, présenté par M. Wurtz. — C'est une étude intéressante et qui avait besoin d'être faite. Nous attendrons que le travail de l'auteur soit complet, il n'en publie cette fois-ci que la première partie.

— Des causes de la coagulation spontanée du sang à son issue de l'organisme; par M. Glénard; note présentée par M. Cl. Bernard.

— Des signes ophthalmoscopiques différentiels de la commotion et de la contusion du cerveau ; par M. Bouchut.

— Sur l'orage de grêle qui a éclaté sur Genève et la vallée du Rhône dans la nuit du 7 au 8 juillet; note de M. Colladon.

— Sur des nuages de glace observés dans une ascension aérostatique le 4 juillet; note de M. W. de Fonvielle.

— M. Maumené adresse plusieurs réclamations de priorité, une contre M. Ditte et l'autre contre M. Bert, au sujet de son procédé de conservation du vin par la pression.

— M. Maumené adresse en même temps deux autres notes sur l'action de l'ozone et sur celle des sels acides sur les jus sucrés.

— A la suite d'un comité secret, la section d'astronomie présente la liste suivante de candidats pour la place vacante dans son sein, par suite du décès de M. Mathieu.

En première ligne	M. Mouchez.
En deuxième ligne	M. Wolf.
En troisième ligne, *ex æquo*	M. Séphan. M. Tisserand.

Dans la séance qui a suivi, le capitaine Mouchez a été nommé par 33 voix sur 60 votants.

COMPTES-RENDUS DES PROGRÈS CHIMIQUES.

Par M. Alfred Naquet.

Sur l'oxydation ménagée des carbures d'hydrogène.

Par M. Berthelot.

Le travail de M. Berthelot se compose d'une exposition de faits très-intéressants, comme tous ceux qui sortent du laboratoire de cet homme éminent, et d'une partie théorique sur lesquels M. Berthelot nous permettra quelques critiques.

Commençons par les faits.

I. — M. Berthelot part de cette idée juste, que les réactions les plus ménagées, à la température la plus basse, au moyen des agents les moins violents, sont celles qui doivent bouleverser le moins la molécule des composés organiques et jeter par conséquent le plus de jour sur leur constitution ; par exemple il considère, à ce point de vue, l'acide chromique pur comme un oxydant préférable au mélange d'acide sulfurique et de dichromate de potassium dont font usage la plupart des chimistes. L'acide chromique, en effet, donne naissance à des produits beaucoup plus voisins de ceux que l'on oxyde, surtout si on l'emploie à froid et à l'état de dissolution étendue, circonstance dans laquelle il ne cède que le cinquième de son oxygène en se changeant en chromate chromique, au lieu d'en perdre la moitié en passant à l'état d'alun de chrome, comme cela a lieu lorsque c'est au mélange sulfurique qu'on a recours. Déjà, à l'aide de l'acide chromique, M. Berthelot a converti, on s'en souvient, le camphène en camphre, l'éthylène en aldéhyde et en acide acétique, l'acétylène en acide acétique, l'allylène en oxyde d'allylène et acide propionique, le propylène en acétone et acide propionique, etc. Aujourd'hui il publie les résultats de l'oxydation de l'amylène et de l'hydrure d'amyle de fermentation.

II. — L'*hydrure d'amyle* pur C^5H^{12} a été dissous dans l'eau (1 centimètre cube de carbure dans 2 litres d'eau) et oxydé dans des conditions toutes semblables à celles qui vont être développées ci-dessous pour l'amylène. Il s'est formé, comme toutes les théories le faisaient prévoir, une proportion notable d'acide valérique :

$$\underbrace{C^5H^{12}}_{\text{Hydrure d'amyle.}} + \underbrace{O^3}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{C^5H^{10}O^2}_{\text{Acide valérique.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}}$$

III. — L'*amylène* C^5H^{10}, bouillant à 40 degrés et complétement exempt d'hydrure d'amyle, comme il a été facile de s'en assurer en le traitant par le brome dans un mélange réfrigérant et en le distillant immédiatement après, a été traité par une solution moyennement étendue d'acide chromique vers 25 et 30 degrés. A la suite d'un contact de quelques semaines, avec agitation fréquente, le mélange a été distillé et les acides volatils ont été neutralisés par le carbonate de baryum. Mais ceux-ci étaient principalement formés d'acide acétique mélangé d'une petite quantité d'acides supérieurs, trop peu abondants pour pouvoir être séparés.

M. Berthelot a eu alors recours à une action plus ménagée : il a fait agir l'acide chromique sur une dissolution aqueuse d'amylène. Cet hydrocarbure se dissout dans la proportion de $1^{gr}.50$ par litre d'eau, c'est-à-dire environ trois fois plus que l'hydrure d'amyle.

Il ajoute à cette solution un demi-litre d'eau renfermant 5 grammes d'acide chromique pur, plus 1 gramme de dichromate destiné à saturer les traces d'acides étrangers. Une cinquantaine de litres de ce mélange ont été abandonnés pendant cinq mois dans un lieu obscur, à une température variant entre 15 et 20 degrés, puis distillés avec précaution. Il ne restait plus trace d'amylène; l'eau recueillie contenait de l'anhydride carbonique, des acides gras, volatils, et une proportion très-sensible de composés volatils neutres, doués d'une odeur pénétrante et aromatique. Ces derniers appartiennent à la famille des acétones. M. Berthelot en a isolé péniblement une très-petite quantité par des distillations méthodiques. La difficulté qu'il a éprouvée à les isoler ainsi démontre que leur point d'ébullition est très-voisin de celui de l'eau, et ce point d'ébullition répondrait bien à la formule $C^5H^{10}O$. Toutefois, la plus grande partie est restée noyée dans les masses d'eau employées et n'a pu être étudiée.

Les acides volatils ont été transformés en sels barytiques, dont la composition démontrait qu'on avait affaire à un mélange. On en a séparé de nouveau les acides et on a soumis ces derniers à la méthode des saturations fractionnées. On a pu ainsi y déceler la présence des cinq premiers acides de la série grasse dans les proportions suivantes :

Acide valérique............	$C^5H^{10}O^2$	36
— butyrique............	$C^4H^8O^2$	16
— propionique..........	$C^3H^6O^2$	17
— acétique.............	$C^2H^4O^2$	28
— formique.............	CH^2O^2	3

La proportion d'acide valérique est de beaucoup la plus considérable et cependant elle est encore trop faible, à cause d'une perte survenue pendant l'évaporation de son sel barytique. Un calcul fondé sur l'analyse du mélange brut obtenu dans la première distillation montre que cette proportion atteint bien près de 50 pour 100.

DÉPLACEMENTS RÉCIPROQUES DES ACIDES GRAS VOLATILS.

Dans le cours des analyses nécessitées par l'observation des faits que nous venons de résumer, M. Berthelot a remarqué que l'acide propionique est déplacé par les quatre autres; que l'acide butyrique vient ensuite, puis l'acide valérique, puis l'acide acétique; qu'enfin l'acide formique, à l'inverse de l'acide propionique, déplace les quatre autres, au lieu d'être déplacé par eux.

Ces résultats sont conformes à ceux de Liebig; mais ils ne sont qu'approximatifs, parce que, comme l'a démontré M. Duclaux, il y a toujours un certain partage de la base entre les acides employés, partage dû, d'après M. Berthelot, à la légère décomposition que chaque sel éprouve sous l'influence de l'eau pendant la distillation. Relativement à la théorie de l'opération, M. Berthelot fait quelques remarques judicieuses que nous croyons devoir reproduire.

Le déplacement de l'acide acétique par l'acide formique s'explique très-simplement par des considérations thermiques; la chaleur de formation des formiates solides l'emportant, — comme ce chimiste l'a démontré, — sur celle des acétates sans aucune exception. C'est ainsi que le formiate de potassium, formé à partir de l'acide et de la base solide, dégage $+ 25.6$, et l'acétate $+ 21.8$ seulement; de même le formiate de baryum dégage $+ 18.6$, et l'acétate $+ 15.2$....., etc. Si l'on ajoute que la décomposition des formiates par l'eau pendant l'évaporation est bien moindre que celle des acétates et à peine sensible, il sera facile de comprendre pourquoi l'acide formique déplace l'acide acétique.

Quant aux trois autres acides, les données thermiques qui seraient nécessaires pour la discussion de leurs déplacements réciproques ne nous sont pas encore connues.

PARTIE THÉORIQUE.

La production de l'acide valérique par l'oxydation de l'amylène répond aux théories de ceux qui avaient cru devoir déduire la constitution de cet hydrocarbure de l'absence de cet

acide parmi les produits de son oxydation. Quant aux autres acides, on peut se demander s'ils résultent de la destruction ultérieure de l'acide valérique formé d'abord, comme on l'admettait volontiers autrefois pour tous les cas de ce genre, ou s'ils se forment simultanément avec lui. M. Berthelot, sans exclure absolument la première hypothèse, incline en faveur de la seconde, parce que l'acide valérique une fois formé présente une grande résistance à l'oxydation ultérieure ; il pense que les acides acétique, propionique et butyrique, résultent en majeure partie soit de l'oxydation directe de l'amylène scindé en deux groupes moléculaires dans la réaction, soit plutôt de l'oxydation ultérieure de certaines acétones $C^5H^{10}O$ formées tout d'abord en même temps que l'acide valérique et dont une portion subsiste intacte à la fin de l'opération.

Suivant M. Berthelot, une molécule d'amylène offre plusieurs points d'attaque et fournit, lorsqu'on l'oxyde, plusieurs systèmes simultanés de produits différents formés chacun en vertu d'une équation distincte, mais dont aucun ne caractérise exclusivement la constitution du carbure. Pour préciser son idée, M. Berthelot part d'abord du propylène, dont la formule est plus simple que celle de l'amyylène.

Le propylène C^3H^6 peut être considéré comme résultant de 3 molécules de formène CH^4 = F unis avec perte d'hydrogène. M. Berthelot, pour éviter, dit-il, toute controverse sur les attaches des atomes d'hydrogène restés dans le composé, exprime cet hydrocarbure par son équation génératrice : $F + F + F - 3H^2$, ou pour abréger, par le symbole F F F qui suffit à ses raisonnements. Si l'on oxyde ce carbure complexe en y fixant O, on peut admettre que l'oxydation porte sur l'une des molécules génératrices, de préférence aux autres, et trois corps représentés par la formule C^3H^6O, dont voici les symboles, sont alors possibles.

$$\underset{\overset{|}{O}}{F}\,F\,F \qquad\qquad F\,\underset{\overset{|}{O}}{F}\,F \qquad\qquad F\,F\,\underset{\overset{|}{O}}{F}$$

Si l'on admet que les trois molécules de formène jouent le même rôle, deux de ces corps seraient identiques, ceux qui résultent de l'oxydation d'une molécule extrême de formène ; ils constituent l'aldéhyde propylique normale ou propylol, *dérivé d'une molécule de formène liée seulement avec une autre molécule de carbure*. Mais le composé produit par l'oxydation de la *molécule centrale, liée déjà avec deux molécules de carbure*, sera différent : c'est l'acétone.

Notons en passant, pour y revenir plus tard, que si M. Berthelot repousse les formules ordinaires *pour éviter toute controverse sur les attaches des molécules d'hydrogène*, il n'en fait pas moins, comme nous tous, des hypothèses sur les attaches du carbone, — ou, ce qui revient au même, de l'hydrocarbure, — avec lui-même et avec l'oxygène, comme le démontrent les phrases soulignées plus haut. — Mais poursuivons.

Le propylol et l'acétone, continue M. Berthelot, devront donc prendre naissance à la fois dans une proportion d'ailleurs qui pourra ne pas être la même, car elle dépend de la vitesse relative de chacune des deux actions. Cependant ces deux corps, à mesure qu'ils se forment, se trouvent en présence de l'agent oxydant qui leur a donné naissance, et qui tend ainsi à les attaquer en même temps que l'excès de propylène. L'aldéhyde propylique se convertira ainsi en acide propionique; l'acétone, moins attaquable par les agents d'oxydation, se convertira partiellement en acides acétique, formique et carbonique, et en partie subsistera inaltérée.

L'oxydation ménagée du propylène devra donner comme produits principaux de l'acide propionique et de l'acétone, et, comme produits secondaires, de l'acide acétique, de l'acide formique et de l'acide carbonique, ce qui est conforme aux données de l'expérience.

Passons maintenant à l'oxydation de l'amylène. L'amylène employé par M. Berthelot dérivait de l'alcool amylique de fermentation, lequel n'est point un alcool normal, comme M. Erlenmeyer en a fait la remarque, mais un homologue ou dérivé forménique (méthylique) de l'alcool isobutylique (alcool butylique de fermentation); ce dernier étant lui-même un dérivé isopropylique.

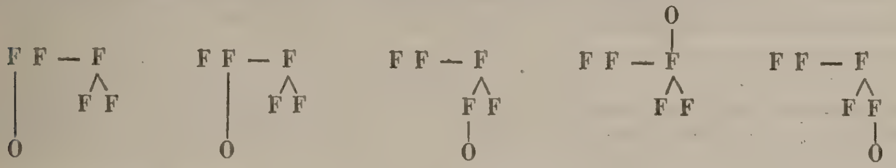
Une molécule de formène a donc assemblé d'abord autour d'elle deux autres molécules de ce corps pour constituer un groupement isopropylique, qui s'est ensuite réuni à une nouvelle molécule de formène pour constituer l'alcool isobutylique, ce qu'on peut exprimer par le symbole abrégé :

F
∧ + F
F F

L'alcool amylique ordinaire étant l'homologue de ce dernier alcool, ce corps, et, par suite, l'amylène correspondant, dérivent de 5 molécules forméniques assemblées par 2 et par 3.

F
(F F) + ∧
F F

Si l'on oxyde une semblable molécule, en fixant sur elle *un atome*, c'est-à-dire 2 équivalents d'oxygène, — dit M. Berthelot, — plusieurs réactions sont possibles, suivant la molécule de formène attaquée. Elles sont représentées par les symboles ci-dessous :



Un de ces corps, produit aux dépens d'une molécule extrême (1), est une vraie aldéhyde ; il est immédiatement suroxydable avec formation d'un acide valérique $C^5H^{10}O^2$ correspondant, distinct de cet autre acide valérique qui dérive de l'alcool amylique normal.

Le produit (2), engendré par l'oxydation d'une molécule de formène intermédiaire, est une acétone isomère plus oxydable que l'acétone ordinaire ; par une oxydation ultérieure, il fournira de l'acide isobutyrique $C^4H^8O^2$ et de l'acide formique ou carbonique.

Les produits (3) et (5) sont identiques ; ils peuvent être envisagés comme des aldéhydes vraies ou des acétones, suivant le point de vue auquel on se place « et que l'état présent de la science ne détermine pas encore avec certitude. »

Si ce sont des acétones, ils fourniront par oxydation l'acide butyrique ordinaire et l'acide formique (ou carbonique) ; si ce sont des aldéhydes, ils fourniront d'abord un acide valérique spécial, analogue à l'acide triméthyl-acétique ; puis, par une oxydation plus profonde, l'acide butyrique ordinaire.

Enfin M. Berthelot considère la réaction (4) comme de nature à donner naissance à une acétone unique ; mais une oxydation plus profonde engendrerait ensuite soit l'acétone ordinaire C^3H^6O et l'acide acétique C^2H^4O, soit l'acide acétique et l'acide propionique $C^3H^6O^2$, soit enfin des acides inférieurs provenant de l'oxydation secondaire de ces deux derniers corps. Chacune des acétones ci-dessus serait également susceptible de fournir par oxydation des acétones homologues inférieures, — tous résultats conformes à ceux que donne l'expérience.

Après avoir fait connaître sa théorie sur la constitution des carbures d'hydrogène, — ou, plus exactement, pendant qu'il l'expose, car la discussion théorique dont nous allons parler est intercalée dans son mémoire entre la théorie de l'oxydation du propylène et celle de l'amylène, — M. Berthelot essaie de tirer de ses expériences des arguments contre les formules de constitution généralement usitées aujourd'hui.

Nous citons textuellement ce passage :

« ..... Soit, par exemple, la formule suivante du propylène, que la plupart des partisans de la théorie atomique ont adoptée, à cause de la relation analytique qu'ils admettent entre l'acétone et le propylène chloré :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{array}$$

« L'acide propionique étant, d'après les mêmes auteurs

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C \left\{ \begin{array}{l} O \\ (OH) \end{array} \right. \end{array}$$

« La formation de cet acide au moyen du propylène, par fixation d'oxygène O^2, serait impossible, à moins d'admettre qu'un atome d'hydrogène de la troisième molécule, résidu de formène, ÉMIGRAT pour se porter sur la deuxième molécule. J'ai aussi observé la métamorphose du propylène en acide malonique par le permanganate de potasse, qui soulève la même difficulté :

$$\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l}(OH)\\ O\end{array}\right. \\ \vert \\ CH^2 \\ \vert \\ C\left\{\begin{array}{l}O\\ (OH)\end{array}\right. \end{array}$$

« Elle existe d'ailleurs pour les oxydations directes de l'éthylène :

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ \vert \\ CH^2 \end{array}$$

telles que je les ai observées, en changeant ce carbure en aldéhyde et en acide acétique par simple fixation de O et de O^2 :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^3 \\ \vert \\ C\left\{\begin{array}{l}H\\ O\end{array}\right. \end{array}}_{\text{Aldéhyde.}} \qquad\qquad \underbrace{\begin{array}{l} CH^3 \\ \vert \\ C\left\{\begin{array}{l}O\\ (OH)\end{array}\right. \end{array}}_{\text{Acide acétique.}}$$

« En général, ces migrations d'atomes, admises dans des réactions si ménagées, alors que l'on conclut la constitution des corps de réactions bien plus violentes, me paraissent fictives ; elles témoignent de l'incorrection de la théorie plutôt que d'un phénomène effectivement réalisé dans les métamorphoses des carbures d'hydrogène. Leur discussion approfondie semblerait même de nature à jeter quelques doutes sur la prétention d'exprimer par des formules les liens et la place relative de tous les atomes, en envisageant chaque atome d'hydrogène comme fixé dans la molécule à un atome spécial de carbone d'une manière exclusive. »

Ces conclusions nous paraissent forcées.

A peine de renoncer à toute théorie sur l'isomérie et sur les diverses transformations chimiques ; à peine de borner la chimie à un empirisme aussi improductif que fastidieux, il faut bien — sous bénéfice d'inventaire s'entend, et en ne prétendant pas avoir la vérité absolue, — représenter les combinaisons par des groupements d'atomes qu'on cherche à déterminer. M. Berthelot sacrifie à cette nécessité, comme tous les autres chimistes, lorsque, dans un langage qui lui est spécial — et qui, sans être supérieur au langage ordinaire (nous le trouvons même inférieur), a un tort à nos yeux : celui justement d'être un langage spécial et d'embrouiller les questions par la diversité des langues, — il écrit les diverses phrases que nous avons soulignées et les diverses formules que nous avons données. Seulement, M. Berthelot s'arrête un peu avant nous, et, après s'être occupé du groupement des atomes de carbone entre eux et de la place qu'occupe l'oxygène par rapport au carbone, il refuse de s'occuper de la position relative de l'hydrogène et va jusqu'à supposer, — ce qui est peu probable, on l'avouera, — que chaque atome d'hydrogène n'est pas fixé à un atome de carbone d'une manière exclusive dans les molécules organiques.

Il n'est pas douteux que la constitution des divers composés organiques ne soit connue avec un degré de certitude variable, et que plus on creuse le problème, plus on arrive à des hypothèses hasardées. Ainsi, tandis que la constitution de l'acide acétique ne fait pour nous aucun doute, nous éprouvons, au contraire, des doutes très-grands sur la question de savoir si, dans la série aromatique, les isomères para sont constitués par des radicaux occupant la position 1.4, tandis que, dans les isomères méta et ortho, les mêmes radicaux occuperaient les positions 1.2, 1.3.

M. Berthelot aurait donc pu se servir des formules ordinairement admises pour rendre compte, comme il l'a fait au moyen de ses formules spéciales, de l'oxydation des hydrocarbures, sauf à faire remarquer que ses expériences étaient de nature à jeter un doute sur la constitution généralement admise pour l'éthylène, le propylène et l'amylène. Pour le propy-

lène, par exemple, il aurait dit que, sans se prononcer sur la place occupée par l'hydrogène, il considérait ce carbure comme constitué par l'union C — C — C de trois atomes de carbone formant une chaîne continue et que l'oxydation de ce corps engendre une aldéhyde ou une acétone, suivant qu'elle porte sur l'un des atomes de carbone extrêmes ou sur l'atome moyen.

Est-il d'ailleurs bien exact que les faits nouveaux, découverts et commentés par M. Berthelot, soient de nature à infirmer ce qui est admis jusqu'à ce jour sur la constitution de l'éthylène et de ses homologues. Nous ne le pensons pas. Nous nous demandons si, dans son apparente simplicité, la réaction n'est pas plus complexe qu'on ne le suppose, s'il ne se passe pas là quelque chose d'analogue aux faits découverts par Williamson et qui vinrent renverser les objections que l'on élevait contre la nouvelle notation en se fondant sur l'éthérification de l'alcool par l'acide sulfurique.

Rien ne nous prouve que l'oxydation soit directe et que, dans tous les cas, elle ne soit pas précédée d'un phénomène d'hydratation. Les diverses réactions qu'analyse M. Berthelot seraient alors exprimées par les équations suivantes, dans lesquelles il n'y a aucune migration d'atomes :

$$\underbrace{\begin{array}{c}CH^2\\|\\CH^2\end{array}}_{\text{Éthylène.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{\begin{array}{l}CH^3\\|\\C\left\{\begin{array}{l}H^2\\OH\end{array}\right.\end{array}}_{\text{Alcool.}}$$

l'alcool s'oxyderait ensuite pour fournir l'aldéhyde et l'acide acétique. De même le propylène donnerait l'alcool propylique ou isopropylique, d'où dériveraient ensuite par oxydation l'acétone et le propylol :

$$\underbrace{\begin{array}{l}CH^3\\|\\CH\\|\\CH^2\end{array}}_{\text{Propylène.}} + \underbrace{\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{\begin{array}{l}CH^3\\|\\CH^2\\|\\CH^2(OH)\end{array}}_{\text{Alcool propylique.}}$$

$$\underbrace{\begin{array}{l}CH^3\\|\\CH\\|\\CH^2\end{array}}_{\text{Propylène.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{\begin{array}{l}CH^3\\|\\CH.OH\\|\\CH^3\end{array}}_{\text{Alcool isopropylique.}}$$

$$\underbrace{\begin{array}{l}CH^3\\|\\CH^2\\|\\CH^2.OH\end{array}}_{\text{Alcool propylique.}} + \underbrace{O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{\begin{array}{l}CH^3\\|\\CH^2\\|\\CO.H\end{array}}_{\text{Propylol.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}}$$

$$\underbrace{\begin{array}{l}CH^3\\|\\CH.OH\\|\\CH^3\end{array}}_{\text{Alcool isopropylique.}} + \underbrace{O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{\begin{array}{l}CH^3\\|\\CO\\|\\CH^3\end{array}}_{\text{cétone.}} + H^2O$$

$$\underbrace{\begin{array}{l}CH^3\\|\\CH^2\\|\\CO.H\end{array}}_{\text{Propylol.}} + \underbrace{O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{\begin{array}{l}CH^3\\|\\CH^2\\|\\CO.OH\end{array}}_{\text{Acide propionique.}}$$

Cette manière d'envisager la formation de l'aldéhyde propylique, de l'aldéhyde ordinaire, etc., est d'autant plus naturelle que les oydations entraînent quelquefois, on le sait, des réactions concomitantes d'une tout autre nature. Ainsi, nous avons rendu compte récemment, dans le *Moniteur scientifique*, tome V, page 411, d'un travail de M. A. Renard, relatif

à l'électrolyse de l'alcool, d'où il résulte que l'oxygène naissant, développé par l'électrolyse, outre qu'il transforme une partie de l'alcool en aldéhyde, facilite la transformation d'une autre portion du même composé en acide sulfovinique. Qu'y aurait-il donc d'étonnant à ce que, dans les oxydations observées par M. Berthelot, un phénomène d'hydratation précédât celui d'oxydation proprement dite? Rien, absolument rien.

Tout en rendant une justice complète au remarquable travail de M. Berthelot, et à celles des considérations théoriques de ce chimiste qui s'accordent avec nos idées actuelles, je ne puis donc attacher aucune valeur à ceux de ses aperçus qui se proposent de renverser la théorie atomique et qui auraient au plus pour effet, — en les supposant tout à fait fondés, — de jeter un doute sur les formules de constitution de quelques corps déterminés.

Nous voulons, avant de terminer ce compte-rendu analytique, adresser aussi à M. Berthelot une question :

M. Berthelot reconnaît comme nous, — comment ne reconnaîtrait-il pas l'évidence? — que la plus petite quantité de carbone qui intervienne dans les réactions chimiques est 12 et non pas 6; que la plus petite quantité d'oxygène qui intervienne dans les réactions chimiques est 16 et non pas 8. Il le reconnaît, puisqu'il écrit l'eau H^2O^2 et non HO (O = 8), puisqu'il écrit l'acide carbonique C^2O^4 et non CO^2; il le reconnaît enfin, puisque, dans le mémoire que nous analysons ici, il dit en propres termes (voir plus haut) : ..... « en fixant sur elle *un atome*, c'est-à-dire deux équivalents d'oxygène. »

Si donc M. Berthelot reconnaît que l'atome de l'oxygène est 16, comme l'atome de carbone est 12; s'il représente les corps composés par leur molécule, ce qui est le cas, puisqu'il écrit l'eau H^2O^2, pourquoi s'obstine-t-il à conserver la notation en équivalents, sans autre avantage que de compliquer les formules et de parler une langue différente de celle des autres chimistes, alors que le but de la science est de simplifier la langue et les formules dans la limite de ce que permet une complète représentation des faits?

Nous comprendrions cette obstination de M. Berthelot si, comme quelques autres chimistes, il tenait encore à la vieille théorie dualistique et voulait quand même représenter les hydrates monoatomiques par des combinaisons d'un anhydride et d'eau toute formée. Mais M. Berthelot est un trop éminent philosophe pour en être resté à Berzélius. Il a suivi l'évolution d'où est sortie la notation atomique, notation dont celle qu'il emploie n'est qu'une variante. Nous le répétons, M. Berthelot, en se distinguant des autres chimistes par une notation qui, au fond, se confond avec la leur, ne fait que créer autant qu'il est en lui la confusion par la diversité des langues, et nous ne l'approuvons pas sur ce point.

Je sais ce qu'il nous répondra. Il nous dira qu'il veut éviter toute hypothèse sur le groupement des atomes. Mais, d'une part, nous avons montré qu'il ne l'évite pas et nous ajouterons qu'il suffit, pour ne pas dépasser, même avec la théorie atomique poussée à ses plus extrêmes limites, ce qu'autorise une science vraiment positive, de déclarer qu'on n'accepte cette théorie que comme une conception ingénieuse destinée à synthétiser les faits connus et à guider le savant dans la recherche des faits nouveaux; mais qu'on ne lui attache en aucune manière le caractère de *vérité absolue* ; en un mot, qu'on l'envisage comme toutes les autres hypothèses scientifiques qui ne sont pas susceptibles de démonstration expérimentale.

(*Bulletin de la Société chimique*, t. XXIII, p. 197.)

Action de la baryte sur l'essence de girofle.

Par M. A.-H. Church.

Les quelques recherches qui ont été faites de temps en temps relativement à l'action de la baryte sur l'eugénol étant discordantes, M. Church a voulu les répéter en opérant sur une grande quantité de matière, afin de pouvoir arriver à des résultats satisfaisants. Il a été surtout porté à ce travail par la vue d'un mémoire publié, il y a une vingtaine d'années, par lui, sur le même sujet, mémoire qu'il a retrouvé par hasard. Quoique, en répétant ses expériences sur une plus large échelle avec de l'essence de girofle d'une pureté certaine, il n'ait pas pu confirmer l'exactitude de ses vues premières, il a cependant découvert quelques faits

qui méritent d'être signalés. Il a employé dans cette étude de 5 à 6 livres (anglaises) d'huile de clous de girofle.

Pour préparer l'eugénol au moyen de cette essence, on sature celle-ci par une solution de potasse caustique et l'on sépare, au moyen d'un entonnoir à robinet, le terpène indissous. Une partie de cet hydrocarbure reste toutefois en dissolution dans la lessive alcaline. On sursature celle-ci par l'acide chlorhydrique, et, après l'avoir laissé reposer quelque temps, on sépare la couche huileuse qui constitue l'eugénol de la couche aqueuse. On dessèche ensuite l'eugénol et on le soumet à la distillation fractionnée pour le débarrasser de l'eau qu'il renferme et de la petite quantité de terpène avec laquelle il est mélangé. Il faut noter que, vers la fin de la distillation, avant que le résidu ne soit devenu résineux, il passe un liquide qui présente une apparence plus huileuse et un point d'ébullition plus élevé que l'eugénol. Enfin les tout à fait dernières portions présentent une odeur qui rappelle celle de la créosote.

L'eugénol pur présente un poids spécifique de 1.066, à 15 degrés ; il bout à 244 degrés (non corrigé). En corrigeant, on arrive au chiffre 251.8. Voici d'ailleurs les données de l'expérience :

Pression barométrique = 744mm.5.
T° = 224 = la température observée avec le thermomètre.
t° = 25 = la température du second thermomètre placé dans l'air ambiant.
δ = 0.0001545 = le coefficient de dilatation du mercure.
N = 214 = la longueur en degrés de la colonne mercurielle du thermomètre principal qui n'est point immergée dans la vapeur, mais dans l'air ambiant à 25 degrés.

En appliquant à ces données la formule de correction :

$$x = N(T^{\circ} - t^{\circ})\delta$$

on obtient pour la valeur de x, comme nous l'avons déjà dit, 251.8.

Dans une opération faite dans un courant d'hydrogène, avec un échantillon d'eugénol absolument pur, le point d'ébullition a varié à peine d'un degré aux environs de 244 degrés.

La proportion de terpène contenu dans l'essence de girofle est très-faible. Néanmoins, la quantité relativement considérable de cette matière, sur laquelle M. Church a opéré, a permis à ce chimiste d'en extraire quelques onces de cet hydrocarbure. Il a remarqué que son point d'ébullition, lorsqu'on le distille après un simple traitement à la lessive concentrée de potasse, est beaucoup moins élevé que lorsqu'on l'a cohobé à plusieurs reprises sur du sodium métallique, méthode excellente de purification des hydrocarbures que M. Church affirme avoir fait connaître, le premier, en 1855. Dans le premier fractionnement, le terpène de clou de girofle passe entre 126 et 165 degrés, la plus grande partie cependant étant recueillie entre 160 et 164 ; dans le deuxième fractionnement, on recueille beaucoup plus de liquide entre 215 et 221 degrés. On peut obtenir ce corps assez pur, même sans le soumettre à l'action du sodium, pour que sa densité soit égale à 0.9064, à 15 degrés, et pour que, soumis à l'analyse élémentaire, il ait donné les résultats suivants :

I. 0gr.33 de terpène ont donné :
0gr.0622 d'anhydride carbonique et
0gr.3439 d'eau.

II. 0gr.3609 de terpène ont donné :
0gr.1595 d'anhydride carbonique et
0gr.3794 d'eau.

Ces chiffres, traduits en centièmes, conduisent à la composition centésimale ci-dessous :

	I	II
Carbone	87.79	87.62
Hydrogène	11.59	11.68

La théorie, pour la formule $(C^5H^8)^n$, exige :

Carbone	88.26
Hydrogène	11.77

Après avoir été distillé deux fois sur du sodium, le terpène de girofle bouillait entre 247 et 250 degrés (non corrigé), avec un point d'arrêt très-prolongé à 247. Cette température correspond, après correction, à 253°.9, ainsi que le montrent les données suivantes :

Baromètre..........	=	744 millimètres.
T°................	=	247 degrés.
$t°$................	=	35 —
δ................	=	0.0001545
N................	=	193

d'où, en substituant ces valeurs dans la formule $x = N(T° - t°)\delta$, $x = 253.9$. La densité à 15 degrés du terpène ainsi purifié était de 0.905, au lieu d'être de 0.9064, comme avant. Une détermination de densité de vapeur de ce corps dans la vapeur de mercure, au moyen de l'appareil de Williams Greville, a fourni les données suivantes ;

Ballon et air......	21gr.5564 à 16 degrés.	Baromètre : 752 millimètres.
Vapeur...........	21gr.8180 à 350 —	
Résidu d'air.......	2 centimètres cubes à 19 degrés.	
Capacité du ballon..	82cc.3	

On déduit de ces chiffres, pour la densité de vapeur de l'hydrocarbure, 7.7, par rapport à l'air, ou 114, par rapport à l'hydrogène. La formule $C^{15}H^{24}$ exigerait 7.05, par rapport à l'air, ou 102, par rapport à l'hydrogène.

Il est donc parfaitement certain, — quelle que soit d'ailleurs la composition du terpène originellement contenu dans l'huile essentielle de clous de girofle, — que, une fois traité par le sodium, ce terpène correspond à la formule $C^{15}H^{24}$. Son point d'ébullition élevé (253°.9) et sa densité (0.905) concordent parfaitement, du reste, avec ce que cette formule pourrait faire prévoir.

Après avoir ainsi déterminé avec le plus grand soin les propriétés des principes immédiats de l'essence de girofle, M. Church est revenu à l'étude des produits qui prennent naissance lorsqu'on soumet l'eugénol pur à l'action de la baryte. Dans chaque opération, — et il en a fait plus de 30, — on a distillé, dans des vases florentins à bec recourbé, 60 grammes d'eugénol, 90 grammes de baryte, 30 grammes de zinc en poudre et 30 grammes de résidu des précédentes opérations. Sur 100 parties d'eugénol, on obtient 10 ou 15 parties d'une huile que la baryte n'attaque pas, même lorsqu'on la distille une ou deux fois sur ce corps dans un courant d'hydrogène sec. 2000 grammes environ d'eugénol ayant été traités comme nous venons de le dire, le produit huileux de toutes les opérations successives a été réuni et soumis à la distillation fractionnée dans un courant de gaz hydrogène sec. Il est inutile de donner le résultat de l'analyse des diverses fractions, analyses qui ont été malheureusement viciées par la présence, non soupçonnée d'abord, dans le produit, d'une certaine quantité du terpène décrit plus haut. Mais il faut mentionner que les fractions les plus importantes ont passé entre 222 et 251 degrés. On a répété les fractionnements et l'on a pu ainsi obtenir les portions dont le point d'ébullition est le plus élevé entièrement débarrassées de terpène, ce qui n'a pas été possible pour les portions inférieures. La plus grande partie du produit pur bouillait entre 255 et 260 degrés (non corrigé), avec un très-long point d'arrêt à 255 degrés (ce qui donne 262.5 après correction). L'huile ainsi préparée était neutre, incolore et d'une densité de 1.046, à 15 degrés.

Soumise à l'analyse, elle a donné les résultats suivants :

I. 0gr.3843 de substance ont donné :
0gr.0430 d'anhydride carbonique et
0gr.2793 d'eau.

II. 0gr.3722 de substance ont donné :
0gr.009 d'anhydride carbonique et
0gr.723 d'eau.

Ces chiffres, traduits en centièmes et comparés avec les rapports théoriques les plus rapprochés, conduisent aux résultats centésimaux ci-après :

	I	II	Théorie pour la formule $C^{11}H^{14}O^2$.
Carbone	74.02	73.93	74.16
Hydrogène	8.07	8.13	7.87
Oxygène	17.91	17.94	17.97

l'eugénol $C^{10}H^{12}O^2$ exigerait :

Carbone	73.17
Hydrogène	7.32
Oxygène	19.51

tandis que les analyses correspondent à la formule donnée plus haut, qui est celle du méthyl-eugénol avec le petit excès d'hydrogène et le petit défaut de carbone qui se retrouve dans toutes les analyses. D'autre part, l'éthyl-eugénol $C^{12}H^{16}O^2$ s'éloignerait beaucoup des résultats analytiques, sa formule exigeant :

Carbone	75.00
Hydrogène	8.33
Oxygène	16.67

Il y a pourtant une sérieuse difficulté qui s'oppose à ce qu'on admette pour l''huile analysée la formule du méthyl-eugénol $C^{11}H^{14}O^2$. Cette difficulté consiste en ce que le méthyl-eugénol a été préparé par l'action de l'iodure de méthyle sur l'eugénate de potassium et bout entre 237 et 239 degrés et non à 262°.5, tandis que c'est l'éthyl-eugénol qui bout à 251 degrés (non corrigé) et qui se rapproche par là du produit examiné par M. Church. Ce chimiste a conçu, par suite, l'idée que la nouvelle huile était isomérique et non identique avec le méthyl-eugénol, et l'oxydation de cette substance est, jusqu'à un certain point, favorable à cette idée, comme nous allons le voir. Une détermination de densité de vapeur n'a jeté aucune lumière sur la question, parce que, même en remplissant le ballon d'hydrogène, il a été impossible à l'opérateur d'empêcher une forte oxydation de son produit. M. Church en donne cependant les résultats tels qu'ils sont et pour ce qu'ils valent :

Ballon + air	18.6743 à 12 degrés.	Baromètre : 753^{mm}.2.
Ballon + vapeur	18.906 à 350 —	
Capacité du ballon	88^{cc}.7	
Résidu d'air	0^{cc}.8 à 17 degrés et à 751 millimètres.	
Densité de vapeur	6.88 par rapport à l'air — 99.6 ($H = 1$).	
$C^{11}H^{14}O^2$ exigerait	6.16 (ou 89, si l'on fait $H = 1$).	

L'éthyl-eugénol exigerait 96, par rapport à l'hydrogène; mais, quoique le chiffre obtenu ait été voisin de 100, la masse résineuse foncée qui reste dans le ballon montre que la densité élevée, déduite de cette expérience, est beaucoup trop forte et tient à la décomposition partielle du liquide.

Il restait un moyen pour déterminer la vraie nature du produit. Ce moyen consistait à le convertir en acide diméthoxybenzoïque. Suivant les indications de MM. Græbe et Borgmann, M. Church a fait digérer sa substance pendant plusieurs jours à 100 degrés avec un mélange d'acide acétique cristallisable et de dichromate de potassium. Il a obtenu ainsi un acide qui s'accorde parfaitement par ses propriétés et par sa composition avec l'acide diméthoxybenzoïque :

$$C^6H^3 \left\{ \begin{matrix} (OCH^3)^2 \\ CO^2H \end{matrix} \right.$$

Le nouvel acide, en effet, fondait à 179°.5 et se sublimait en partie à une température plus élevée, en répandant en même temps une odeur de créosote. Son sel d'argent, cristallisé, a fourni à l'analyse les résultats suivants :

I. 0^{gr}.1871 de sel d'argent ont donné 0^{gr}.0698 d'argent métallique.

II. 0^{gr}.1141 de sel d'argent ont donné : 0^{gr}.043 d'argent métallique.

III. 0^{gr}.1985 de sel d'argent ont donné : 0^{gr}.075 d'argent métallique.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	I	II	III
Argent	37.30	37.68	37.80

L'analyse I a été faite avec un acide préparé au moyen d'une portion d'huile bouillant entre 255 et 260 degrés (non corrigé); l'analyse II, au moyen d'une portion bouillant entre 190 et 230 degrés; et l'analyse III, au moyen d'une portion bouillant entre 235 et 240.

La formule du diméthoxybenzoate d'argent demande :

Argent.................. 37.37

Il est donc bien évident que le sel obtenu dans les trois cas a été le diméthoxybenzoate d'argent. L'action du mélange oxydant a été toutefois beaucoup plus rapide et complète sur la fraction bouillant entre 235 et 240 degrés, et qui correspond au point d'ébullition du méthyl-eugénol ordinaire; quant à l'acide de la fraction supérieure, bien qu'il se produise plus lentement, on n'a pu y découvrir aucun autre corps que l'acide diméthoxybenzoïque.

Une combustion du sel d'argent, provenant d'un acide purifié préparé par l'oxydation de la fraction bouillant entre 251 et 255 degrés, a donné les résultats suivants :

0gr.4 de sel d'argent ont donné :
0gr.5465 d'anhydride carbonique et
0gr.119 d'eau.

Ce qui fait, pour 100 :

	Expérience.	Théorie pour $C^9H^9AgO^4$.
Carbone	37.26	37.37
Hydrogène	3.31	3.11

M. Church conclut de ces diverses observations et des nombreuses analyses qu'il a faites, et dont il ne cite que les principales, que l'action de la baryte sur l'eugénol n'est pas simple. La plus grande partie de l'eugénol est charbonnée et détruite. Une plus faible portion de ce phénol diatomique prend CH^2 à la portion carbonisée et se transforme en méthyl-eugénol, et probablement aussi en un isomère de cet éther. Ces conclusions ne sont pas aussi précises, aussi définies qu'on aurait pu le désirer; mais M. Church invoque comme excuse, pour ne pas continuer ce travail, le prix élevé de la matière première et le temps considérable que lui ont pris, même les résultats imparfaits qu'il publie aujourd'hui.

Parmi les faits à noter, que M. Church a observés dans le travail dont nous rendons compte, il faut signaler dans le produit brut de l'action de la baryte l'existence d'un corps analogue à la créosote qui distille à la fin de l'opération lorsqu'on traite de grandes quantités d'eugénol; l'existence d'un autre corps qui distille avant ce dernier, mais après l'eugénol; enfin la présence d'une base volatile analogue à la propylamine.

(*Journal of the chemical Society* [ser. 2], t. XIII, p. 113.)

Action du sulfure d'ammonium sur l'hydrate de chloral.

Par M. Edmond Davy.

Lorsqu'on ajoute du sulfure ammonique à une solution aqueuse d'hydrate de chloral, le mélange prend rapidement une teinte jaune, et, passant par différentes nuances successives, finit par devenir brun foncé. L'acide sulfurique fait naître dans ce liquide un abondant précipité brun foncé. Ce dernier a été lavé, purifié par les méthodes ordinaires, puis épuisé par le sulfure de carbone pour enlever le soufre libre; enfin, desséché à 100 degrés jusqu'au moment où il n'a plus perdu de poids.

Il présente alors l'aspect d'une poudre terreuse amorphe, d'un brun tendre, légèrement soluble dans l'eau, l'alcool, le sulfure de carbone; à peu près insoluble dans le chloroforme et la benzine; très-soluble dans les alcalis caustiques et les sulfures alcalins d'où les acides le reprécipitent. Calciné sur une feuille de platine, il dégage une odeur particulière, prend feu

et laisse un abondant résidu de charbon qui achève de brûler si on le chauffe pendant un temps suffisant.

Les analyses de ce corps conduisent à lui attribuer la formule $C^{18}H^{24}S^{13}Ag^{4}O^{6}$. Si cette formule est exacte, ce qu'il est difficile de dire avec un corps amorphe qui ne présente aucun des caractères auxquels on reconnaît un composé défini, la réaction pourrait être exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{9\left[C^2HCl^3O.H^2O\right]}_{\text{Hydrate de chloral.}} + \underbrace{16\left([AzH^4]^2S\right)}_{\text{Sulfure ammonique.}} + \underbrace{2(H^2S)}_{\text{Acide sulfhydrique.}} = \underbrace{C^{18}H^{24}S^{13}Az^4O^6}_{\text{Nouveau corps.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}}$$

$$+ \underbrace{S^5}_{\text{Soufre}} + \underbrace{12H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{27(AzH^4.Cl)}_{\text{Chlorure ammonique.}}.$$

L'auteur n'a pas fait connaître les analyses sur lesquelles il s'est fondé pour admettre la formule ci-dessus. D'après lui, le corps qu'il a analysé, et que nous venons de décrire, ne correspond point par ses propriétés à la substance jaune décrite par M. Valz comme résultant de l'action du sulfure d'ammonium sur l'hydrate de chloral. Toutefois, comme le produit de M. Valz n'avait pas été analysé, il est bien difficile de le comparer avec quoi que ce soit.

(*Philosophical Magazine* [4], t. XLVIII, p. 247-251).

LES SCAPHANDRES ET LES CLOCHES A PLONGEURS

DE L'AIR IRRESPIRABLE.

Le triste événement arrivé dernièrement au milieu des airs a remis à l'ordre du jour la question des scaphandres et des cloches à plongeurs aérostatiques, proposés pour la première fois, il y a quatre ans, par un architecte, M. Jean-Louis Tridon, ancien secrétaire de la Société aéronautique et météorologique de France (aujourd'hui la Société française de navigation aérienne). Ces appareils reposent sur des procédés qu'il nous paraît intéressant d'étudier, tant au point de vue de la chimie qu'à celui des applications dont ils sont susceptibles et des avantages qu'ils présentent. Mais, avant d'en parler, il nous semble nécessaire de donner une courte description de ce nouveau genre de scaphandres et de cloches à plongeurs.

I

Description. — Les premiers consistent en un habillement imperméable de caoutchouc, recouvrant le corps depuis les jambes jusqu'aux bras, et en un armet d'acier enfermant entièrement la tête. Un tuyau en caoutchouc, partant d'un ballonneau suspendu au cercle de l'aérostat et rempli d'oxygène comprimé, aboutit, par un ferme-bouche, aux lèvres de l'observateur. Une soupape, située près du ferme-bouche, communique avec un autre tube, qui se rend dans un réservoir placé au fond de la nacelle et contenant de la chaux en dissolution. Sous la pression exercée par l'acide carbonique expiré, cette soupape s'ouvre et permet à ce gaz d'aller dans le réservoir de chaux hydratée, où il est absorbé (1).

Les seconds appareils se composent d'une nacelle close cylindrique, à coins intérieurs arrondis, à parois d'osier, doublées intérieurement de tôle d'acier étanche de 1 millimètre et demi d'épaisseur, recouverte partout d'étoffe imperméable. L'ensemble est complété, inférieurement, latéralement et supérieurement, par plusieurs dispositions qu'il importe de faire connaître.

Inférieurement, par un robinet purgeur étanche et réglé, dont la fonction est d'expulser l'acide carbonique résultant de la respiration; un hublot à *joints* de caoutchouc, encastré au fond d'un cylindre plat, laissant voir la terre et pouvant recevoir un compas aéronautique

(1) Voir la *Science pour tous* du 29 mai dernier.

qui permette de se rendre compte de la direction et de la vitesse de la marche; une cale renforcée extérieurement d'un patin d'acier et renfermant des appareils à respirer, des provisions et tous les objets embarrassants; un épais tampon de rognures de liége et de caoutchouc recouvrant extérieurement la cale. Latéralement, par quatre hublots jointifs correspondant aux quatre points cardinaux; un réservoir intérieur à lest occupant toute la hauteur de la cloche et que l'on vide au moyen d'une manette portant une roue d'angle à crémaillère qui s'engrène sur l'axe vertical d'une valve à secteurs mobiles, laissant écouler le sable; une ouverture livrant passage au tube d'un télescope du système de Foucault, qu'un câble métallique retient vers son centre de gravité et qui passe à frottement à travers un disque de caoutchouc maintenu à l'aide de brides sur le collet de l'instrument et la paroi de la cloche; une boîte de verre communiquant au dehors par un tube et contenant des pigeons en cage et des instruments de physique, tels que baromètre, thermomètre, hygromètre, ozonomètre, spectroscope, thermométrographe, etc. Supérieurement, par un parachute situé sous le cercle du ballon; une nacelle de manœuvres suspendue un peu au-dessus de l'appareil et composée d'une galerie coronoïde à trappe, tamponnée en dessous; un fort tampon de rognures de liége et de caoutchouc recouvrant extérieurement la base supérieure; une couronne en fer forgé rattachée aux cordes du cercle de l'aérostat et dans laquelle se trouve une gorge profonde où vient glisser le rebord convexe du plancher haut; une vitre de cristal étanche qui laisse voir comment se comporte le globe aérostatique à travers la trappe ouverte de la galerie coronoïde; une soupape de sureté automatique disposée sur le disque supérieur du cylindre et chargée suivant le maximum de pression différentielle que l'on craint de dépasser; une tige métallique de tirage passant à frottement dans un manchon de caoutchouc garni d'un *stuffing-box* et rattachée par un crochet à la corde de la soupape de l'aérostat; un trou d'homme couvert d'un couvercle ovale de bois appuyant sur une feuillure doublée d'une rondelle en caoutchouc que serrent des vis de pression partant de l'intérieur; un arbre boulonné au centre du plafond et muni à son extrémité inférieure d'une roue dentée à axe horizontal qui s'engrène avec une autre à axe vertical fixée dans le haut d'un cric, où une manivelle la fait mouvoir.

Chacune de ces dispositions a pour but de pouvoir manœuvrer le ballon au dedans de la cloche, voir au dehors, lire les instruments, exécuter des observations astronomiques, amortir les chocs de l'attérissage, garder la chaleur intérieure, donner de la flexibilité aux parois, augmenter les conditions d'herméticité et d'imperméabilité, faire tourner à volonté le cylindre, opérer l'élévation ou l'abaissement du télescope, assurer les manœuvres de départ et de descente, etc., etc.

L'éclairage est fourni par une lampe électrique à réflecteur disposée sous une cloche de de verre. Le chauffage est produit simultanément par la chaleur émanant de la respiration, chaleur suffisante pour maintenir une température supportable dans un endroit clos; par la chaux vive servant à absorber l'acide carbonique expiré; et enfin pour économiser la consommation de l'oxygène, par un fourneau enfermé sous une boîte de faïence, fourneau rempli d'éponges de platine mises en incandescence au moyen des fils d'un appareil électrique.

II

Procédés chimiques. — La respiration est assurée dans les hautes couches où l'on veut parvenir par cinq moyens qui peuvent être employés tour à tour, suivant le besoin des circonstances. Le premier est l'emploi de l'air comprimé d'avance dans des récipients spéciaux. Le second est l'emploi de ballonneaux d'oxygène suspendus au cercle de l'aérostat et communiquant avec la cloche par des conduits imperméables. Le troisième est celui de l'air du dehors ramené à la pression normale par une pompe à air munie de deux cylindres ayant pour but de diminuer le travail moteur, et communiquant à l'extérieur par un tube horizontal d'aspiration. Le quatrième est celui d'un appareil composé de deux cylindres de différentes grandeurs, renfermant l'un de l'oxygène à la pression de 10 ou 15 atmosphères, l'autre, plus petit, de l'air à la pression ordinaire : tous deux mis en communication par l'intermédiaire d'un robinet automatique à pression constante, faisant office d'aspirateur; un

tuyau, par où entre en quantité calculée l'air du dehors, aboutit au second récipient; en tournant la cannelle, l'air de ce récipient se mêle à l'oxygène du premier vaisseau, et le mélange, après s'être saturé d'eau, est respiré à l'aide d'un tube abducteur partant d'un petit réservoir. Le cinquième, enfin, est de faire usage de l'air artificiel fabriqué selon le procédé trouvé en 1848 par les savants chimistes Jules Reiset et Victor Regnault, lequel consiste à faire dégager de l'oxygène en décomposant le chlorate de potasse et le peroxyde de manganèse mélangés dans une cornue de verre exposée à l'action du feu, et à faire absorber l'acide carbonique expiré des poumons à l'aide d'une dissolution de chaux (1).

A l'exception du troisième, chacun de ces moyens peut être d'une utilité tout à fait indispensable si, comme c'est probable, les éléments du milieu ambiant n'ont plus, aux confins raréfiés de l'atmosphère, la même proportion que ceux de l'air ordinaire, ou si le fluide aériforme change de constitution dans les zones irrespirables et devient, tel qu'on l'a prétendu, un composé d'hydrogène et d'oxygène.

Dans les cinq procédés qui viennent d'être relatés, nous n'avons, à proprement parler, considéré que le rôle de l'oxygène inspiré; il nous reste à considérer celui de l'azote, de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau expirés.

L'azote sort des poumons en conservant à peu près le même volume qu'il a lorsqu'il y est amené; nous n'avons donc pas à nous en occuper autrement. L'acide carbonique et la vapeur d'eau sont, au contraire, exhalés en plus grande quantité que dans l'acte de l'absorption; d'où un danger qu'il importe de faire disparaître. On y réussit de deux manières : d'abord en faisant usage du robinet purgeur placé à la partie inférieure de l'observatoire. Ensuite, en se servant d'une dissolution de chaux (préparée à raison de 100 grammes de chaux éteinte par litre d'eau distillée) où sont trempés des chiffons noirs que l'on étend dans le bas de la cloche et que l'on renouvelle de temps à autre. En traversant les linges humides, l'air expiré abandonne son acide carbonique et sa vapeur d'eau à la chaux hydratée qui en est très-avide, et donne naissance, par son contact, à un précipité de carbonate qui blanchit les chiffons noirs. De plus, comme ce précipité disparaît sitôt que se manifeste un excès d'acide carbonique, on peut, au moyen d'une éprouvette dans laquelle il se produit, obtenir un réactif fort utile pour indiquer le moment où ce gaz atteint son maximum de quantité à l'intérieur de la nacelle close.

Pour achever de décrire comment il faut s'y prendre pour vivre en vase clos, nous devons ajouter que la respiration artificielle, celle surtout qui est basée sur l'emploi d'une provision d'oxygène, doit être exécutée de façon mathématique. Il est indispensable, en effet, avant de la préparer, de calculer exactement la capacité de la cloche, de déduire le volume des observateurs et de tout ce qu'ils emportent, d'analyser la mesure de l'oxygène, de l'acide carbonique et de l'azote compris dans le reste de la capacité, de déterminer la dose de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau expirés, etc., etc. Quelques calculs vont, d'ailleurs, faire comprendre l'importance de ces données.

Étant supposé que le volume de l'observatoire est, en tenant compte des coins ronds, de 2,356 litres 3 dixièmes (ce qui correspond, à peu de chose près, à 1m.30 de diamètre sur 1m.77 de hauteur), on voit qu'en déduisant seulement le volume moyen d'un homme, évalué par M. Lasseigne à 642 décimètres cubes, il reste 1,714 litres 3 dixièmes d'air, lesquels se décomposent en 360 litres d'oxygène et en 1,354 litres 3 dixièmes d'azote : d'où, pour être exact, on devrait encore retrancher les sommes que donnent la vapeur d'eau et l'acide carbonique existant dans l'atmosphère qui remplit la cloche. Mais de ces deux corps, la proportion du premier n'est point connue, et celle du second ne l'est que d'une manière incertaine; disons seulement que sa quantité ne fait pas, dans le cas qui nous concerne, une soustraction dépassant un maximum de 8 litres 1/2 environ, et un minimum d'un quart de litre, à peu près. Nous n'avons pas, au reste, à nous préoccuper de la présence de ces fluides, qui

---

(1) Voir les *Comptes-rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, tome XXVIe, de la page 4 à la page 17, ou l'*Annuaire de chimie* de Reiset, Millon et Nicklès, année 1848, depuis la page 483 jusqu'à la page 497.

sont absorbés par les morceaux d'étoffe imbibés d'eau de chaux, pendus à l'intérieur de la nacelle.

Les 360 litres d'oxygène contenus dans les 1,714 litres d'air demandent 11 heures 15 minutes pour être complétement inspirés; en se basant sur l'absorption moyenne de 32 litres que fait un individu en une heure. Pendant ce temps il est expiré 301 litres 0,50 millièmes d'acide carbonique, à raison de 27 litres par heure, en nombre rond : soit 123gr.9154 de carbone. Avec ce gaz, il est aussi exhalé 34lit.39975 de vapeur d'eau pesant 27gr.8637; c'est-à-dire 3lit.08518, ou 250 grammes toutes les heures : selon les chiffres de Gay-Lussac, d'après lesquels 1 litre de vapeur d'eau à 0 degré, et sous une pression de 0.76, pèse 0gr.8100.

On vient de voir qu'au bout de 11 heures un quart les 360 litres d'oxygène à respirer seraient entièrement épuisés. Mais avant qu'ils le fussent, l'aéronaute aurait été asphyxié par les 1,354 litres d'azote demeurés dans la cloche. Si donc l'on veut faire une ascension de quelque durée au sein de l'air raréfié, il faut, pour prolonger avec sécurité son séjour en vase clos, emporter une provision d'oxygène pouvant fournir régulièrement 32 litres à l'heure. En admettant qu'elle représentât 955 litres 5 dixièmes, défalcation faite de l'espace qu'occupe un observateur, elle durerait 29h.50′6″ environ; ce qui, joint aux 11 heures un quart de la durée de l'oxygène de l'atmosphère renfermée dans le cylindre, fait un total de 41h.5′6″, équivalant à 1,315 litres 5 dixièmes de gaz vital inspiré.

Ce n'est pas tout. Durant les 29 heures en question, il aurait été expiré 796lit.662 d'acide carbonique et 91lit.03132 de vapeur d'eau, qui, additionnés avec ceux expulsés en 11h.15′, montent à 1,097lit.712 pour les premiers et à 125lit.43107 pour les seconds.

Jusqu'ici nous n'avons fait des calculs que sur un seul voyageur. Nous allons raisonner maintenant sur deux.

A ce nouveau point de vue, remarquons que de 1,714 litres, la capacité de l'air de l'appareil doit descendre à 1072 litres, dans lesquels entrent 847 litres 22 centièmes d'azote et 225 litres 12 centièmes d'oxygène, qui seraient consommés en 7h.0′3″5‴, temps beaucoup trop insuffisant, comme on le voit, pour alimenter normalement la respiration. Emprunté, au contraire, à la provision de 955 litres affectée plus haut à l'usage d'une seule personne, l'oxygène à respirer, sans malaises de compression, s'élèverait au chiffre de 313 litres 5, dont l'inhalation entière durerait 4h.53′ environ, pendant lesquels les deux observateurs rejetteraient 244lit.620 d'acide carbonique et 27lit.95173 de vapeur d'eau.

Si au lieu de l'oxygène apprêté et comprimé d'avance, moyen qui, par parenthèse, est préférable à tout autre, on voulait mettre en pratique le procédé imaginé par MM. Jules Reiset et Victor Regnault, il faudrait, pour obtenir la même provision de 955 litres relatée ci-dessus, faire chauffer 4500 grammes de chlorate de potasse avec autant de peroxyde de manganèse; les 9 premières livres donneraient un dégagement de 1,215 litres d'oxygène et les 9 secondes une production de 382 litres 1/2, soit un total de 1,597 litres, dont l'absorption par un homme exigerait 49 heures et trois quarts environ, mais qui, dans ce cas, devraient être réduits à 955 litres pour éviter tout malaise de compression, ou à 313 litres s'il s'agissait de la respiration de deux aéronautes.

Avant d'aller plus loin, il est bon d'ajouter que, par mesure de précaution, chacun des cinq procédés décrits sera expérimenté à terre, sous la cloche à plongeur aérostatique. Ce n'est qu'après que les résultats cherchés auront été trouvés satisfaisants que l'on décidera de s'élever dans les régions de l'air irrespirable.

III

Applications. — Effectuée dans ces conditions, avec de tels agencements, une ascension scientifique, comme l'expérience porte à le supposer, atteindra facilement 20,000 mètres d'altitude, sans qu'en souffrent ceux qui la feront.

La cause, en effet, qui a empêché de s'élever plus haut qu'on ne l'a fait, ce n'est pas l'aérostat, qui, livré à sa force ascensionnelle, monterait à des limites extrêmes, c'est l'aéronaute, qui, par suite du froid, des hémorrhagies et de l'asphyxie, ne peut le suivre, sous peine de devenir bientôt un noir cadavre voguant dans l'espace glacé.

C'est ce qui manqua d'arriver, comme on sait, à MM. Glaisher et Coxwel, qui, le 5 septembre 1862, dans la plus haute ascension qui ait été exécutée, s'élevèrent, sans appareils pour respirer, à la hauteur prodigieuse de 8,838 mètres, et même, s'il faut le croire, à celle de « 11,277 mètres » au-dessus de Londres, parmi une température glaciale de 24 degrés 4 dixièmes. C'est ce qui vient aussi d'arriver, d'une manière plus funeste, aux infortunés Crocé-Spinelli et Sivel à 8601 mètres dans les airs, à bord du ballon le *Zénith*, dont tout le monde a lu l'épouvantable catastrophe.

En ces deux circonstances, si les explorateurs avaient été soustraits à l'influence du milieu ambiant par une cloche à plongeur ou un scaphandre, ils auraient non-seulement été à l'abri de tout danger, mais ils auraient pu planer à des points beaucoup plus culminants et s'aventurer avec sécurité dans le laboratoire inconnu de la grêle, du tonnerre, des trombes et des aurores boréales.

Ceci nous amène à parler des usages dont ces appareils sont susceptibles. D'une part, la cloche à plongeur est applicable aux recherches physiques, météorologiques, astronomiques, pouvant être tentées sur les confins raréfiés de l'atmosphère; d'autre part, aux études géographiques au-dessus des pôles et aux explorations géologiques dans les profondeurs verticales des grands cratères éteints accessibles, afin de vérifier les lois de progression de la chaleur centrale et d'autres faits de semblable importance (1).

Relativement à ce qui concerne l'astronomie, il faut, pour obvier à l'inconvénient de la giration et de l'oscillation de l'aérostat, qui se joignent aux mouvements de déplacement de la terre et des corps célestes, braquer d'abord sur l'astre que l'on veut observer l'objectif du télescope, en faisant opérer, si besoin est, un mouvement de rotation inverse au cylindre, par le moyen de l'arbre boulonné au centre du disque supérieur; effectuer ensuite les manœuvres d'élévation ou d'abaissement nécessaires en haussant ou en baissant la tige à crémaillère du cric. Chacune de ces dispositions peut s'obtenir sans perte de temps, en actionnant une manivelle avec la main, et sans que l'observateur quitte de vue son oculaire. Elles pourront d'autant mieux réussir que la force intrinsèque qui produit les effets rotatifs et oscillatoires du ballon est reconnue de très-faible intensité, et qu'il sera facile de la vaincre par la force mécanique beaucoup plus grande que l'on développera.

Ajoutons que pour enrayer dans des proportions notables toute giration et toute oscillation, on doit, en certains cas, se servir du long guide-rope qu'a inventé le malheureux Sivel et chercher, comme l'a fait avec succès pour son ballon dirigeable l'éminent ingénieur M. Dupuy de Lôme, à disposer les cordages de la cloche et de l'aérostat dans les meilleures conditions d'équilibre possible. A tout cela tient la réussite des observations.

En s'y prenant ainsi, on pourra, dans les instants fugitifs où sera maintenue l'immobilité de la cloche, obtenir une suite répétée de clichés de photographie céleste et faire une patiente série d'observations télescopiques et spectroscopiques, qui ne peuvent réussir à terre par suite des nuages ou des vapeurs en suspension qui planent sans cesse au-dessus des astronomes, et qui disparaissent aux grandes altitudes auxquelles peuvent monter les ballons. Si l'on avait agi de la sorte lors du passage de Vénus devant le soleil, on aurait pu faire, non des études mathématiques, mais des explorations de surface et des analyses de colorations qui, jointes aux observations du sol, auraient fourni des résultats beaucoup plus nombreux et décisifs que ceux récoltés.

Un tel appareil serait également d'une grande utilité pour étudier à fond le disque de la lune et pour trancher la question qui n'a jamais été résolue de manière bien satisfaisante, de son atmosphère et de son habitabilité. Dans le ciel sans nuages où l'on pourrait parvenir, il serait facile avec un instrument d'optique tel que celui de Foucault, d'atteindre le grossissement de 6500 fois du télescope de lord Ross, ce qui ramènerait alors notre satellite à une distance de moins de « 15 lieues » distance à laquelle, suivant feu le savant Babinet, des monuments comme Notre-Dame, le Louvre et l'Observatoire, — des troupeaux de buffles, des armées, des rivières, des canaux, des remparts, des routes, des forêts et des chemins de fer deviendraient parfaitement distincts.

---

(1) Voir l'*Aéronaute* du mois de septembre 1871 et la *Science pour tous* du 8 mai dernier.

IV

Avantage. — Incontestablement, il y a dans l'emploi de cet appareil un avantage que l'on ne trouve pas en faisant dans l'air irrespirable des observations scientifiques avec une nacelle ouverte. Les inhalations que l'on peut faire à l'aide de ballonneaux remplis d'oxygène comprimé diminuent très-peu le danger qu'offre le contact mortel du milieu ambiant sur l'homme. Sans compter la gêne dans les mouvements, dans les manœuvres, dans les expériences, qui résulte de ce procédé, on risque d'être asphyxié de trois manières différentes, qui, à un moment donné, peuvent se réunir à la fois : 1° par la dépression atmosphérique, sitôt que l'on abandonne le tuyau à respiration, — comme M. Gaston Tissandier l'a éprouvé (1); 2° par l'acide carbonique expiré des voies respiratoires qui s'accumule dans les ballonnets en ne quittant pas des lèvres le tube abducteur; 3° par l'hydrogène bicarboné sortant de l'ouverture de l'appendice, et qui, sous l'influence progressive de la dilatation du gaz, doit, en s'unissant aux deux causes précédentes, former un foyer d'empoisonnement dès que l'on plane dans les déserts de l'air irrespirable (2). Ces inconvénients et ces dangers sont au contraire écartés en se servant des appareils et des procédés chimiques qui font le sujet de cet article.

L. Ondirt.

BREVETS D'INVENTION.

BREVET POUR LA TREMPE DU VERRE PLAT OU FAÇONNÉ, délivré le 24 octobre 1874, sous le n° 104,454, à M. Royer de la Bastie (François-Barthélemy-Alfred), en vertu d'une demande du 13 juin 1874.

Mémoire descriptif.

Le brevet porte :

1° Sur le principe même de la trempe du verre;

2° Sur la nature et la composition des bains de trempe.

La fragilité du verre vient du peu de cohésion de ses molécules entre elles.

En rendant ce produit plus compacte par le resserrement de ses molécules, on peut donc lui donner la solidité qui lui manque.

Ce problème une fois posé, il s'agissait de le résoudre. Les difficultés étaient grandes.

Le resserrement des molécules du verre ne peut se faire sans danger qu'à l'état liquide ou malléable; le verre froid se brise sous une pression ou une contraction trop forte, mais il ne se resserre pas.

Ceci bien établi et les expériences faites ayant démontré qu'à l'état liquide ou malléable, la compression du verre ne suffirait pas pour lui donner plus de résistance, on a cherché à obtenir ce résultat par une immersion dans un bain dont la température inférieure à celle du verre produit un retrait instantané.

Le succès ayant répondu largement aux espérances, la pensée est venue de soumettre le verre à l'opération de la trempe, comme on le fait de temps immémorial pour l'acier.

Mais de nombreuses difficultés se présentaient tout d'abord.

Le verre liquide se contracte fortement en tombant dans l'eau, mais il reste informe et l'on n'en peut tirer que des objets de curiosité ou d'amusement, connus dans toutes les verreries.

---

(1) « Je me sens tout à coup si faible, dit M. Gaston Tissandier dans sa lettre de Ciron, que je ne peux même pas tourner la tête pour regarder mes compagnons qui, je crois, se sont assis. Je veux saisir le tube à oxygène, mais il m'est impossible de lever les bras. » Etc.

« Vers 7500 mètres, dit-il dans la *Nature* du 1er mai dernier, l'état d'engourdissement où l'on se trouve est extraordinaire. Le corps et l'esprit s'affaiblissent peu à peu, graduellement, insensiblement, sans qu'on en ait conscience. »

(2) « A l'altitude de 3300 mètres, dit-il encore dans le même numéro, le gaz s'échappait avec force de l'appendice béant au-dessus de nos têtes. L'odeur était prononcée, et sans que Sivel et moi en ayons été incommodés; je dois signaler les lignes suivantes que je trouve écrites sur le carnet de Crocé-Spinelli :

« 11 heures 57 minutes. — *Hauteur* 500 *mètres.* — *Température* + 1 *degré.* — *Légère douleur dans les oreilles. Un peu oppressé. C'est le gaz.* »

Immergé dans l'eau ou dans un liquide aqueux, le verre chauffé à une haute température se brise constamment.

Il a fallu chercher le point où le verre peut être trempé sans déformation et trouver un liquide pouvant s'élever à un degré de chaleur bien suppérieur à l'eau (*sic*); ce dernier liquide, en effet, ne peut se chauffer à plus de 100 degrés, et il s'évapore au contact du verre rouge, au lieu de recouvrir brusquement sa surface, comme le ferait une substance plus onctueuse et plus pénétrante.

De nombreux tâtonnements, des essais répétés pendant plusieurs années ont enfin donné des résultats très-satisfaisants; aujourd'hui le problème est résolu.

La trempe du verre lui donne une grande force de résistance; pour l'obtenir, il suffit de le chauffer à un degré qu'on ne peut au juste préciser, faute d'un pyromètre assez exact, et de le plonger dans un corps gras, résineux ou autre analogue chauffé préalablement à un degré qui varie suivant sa nature et la qualité du verre sur lequel on opère.

Sous le nom général de verre, je comprends les cristaux, verres fins, etc.; ces derniers exigent moins de chaleur que le verre ordinaire.

En thèse générale, le moment le plus propice pour tremper le verre est celui où la malléabilité commence; les molécules peuvent alors se resserrer brusquement et se condenser sous l'influence d'un saisissement produit par l'immersion de l'objet dans un bain d'une chaleur notablement inférieure à la sienne.

On peut cependant opérer sur des verres rouges, mais non malléables, surtout lorsqu'ils sont minces, comme on peut attendre que la malléabilité soit complète, surtout quand on ne tient pas à la parfaite limpidité du verre.

Les substances qui composent le bain sont les corps gras: animaux, végétaux et minéraux employés purs ou mélangés, suivant la nature du verre, le fini du travail ou la force de résistance que l'on veut obtenir.

Sans rejeter tout autre liquide non encore étudié par moi, après m'être assuré la possession du principe même de la trempe du verre, je retiens spécialement dans le brevet: la cire, les graisses et huiles de toute nature, et les résines, goudrons végétaux ou minéraux.

Autre BREVET demandé le 6 juillet 1874, délivré à M. Royer de la Bastie, le 24 octobre 1874, sous le nº 104,455, et RELATIF A LA MANIÈRE D'OPÉRER POUR TREMPER LE VERRE.

Le principe de la trempe du verre plat ou façonné étant découvert et consigné dans un brevet spécial, ainsi que la composition du bain de trempe et les conditions dans lesquelles l'opération doit se faire, il reste à décrire l'outillage et les moyens mécaniques employés pour faire la trempe d'une façon simple et sûre.

Pour que le verre puisse être plongé, sans danger, dans le bain, il faut qu'il soit trempé à une température très-élevée; plus il est chaud dans sa masse, moins il court le risque de se briser et plus le retrait de ses molécules est considérable.

De là l'avantage et souvent la nécessité qu'il y a de ne l'immerger que lorsqu'il est devenu malléable; de là aussi une double difficulté qui n'a été vaincue qu'à la suite de longs tâtonnements.

Le verre malléable se déforme facilement; pour lui conserver sa planimétrie, il faut le plonger dans le bain sans le toucher.

D'autre part, lorsqu'il est incandescent et qu'il entre dans un liquide gras déjà chaud, ce dernier prend souvent feu, et il est fort difficile de l'éteindre; il en résulte une perte considérable de temps et de liquide.

Ces deux difficultés ont été résolues par un même procédé qui consiste à mettre la cuve ou bain en communication avec le four et à la couvrir avec un capuchon qui l'isole de l'air extérieur, tout en la mettant en contact avec l'atmosphère du four. La cuve mise ainsi en communication avec le four de chauffe reçoit les objets que l'on veut tremper, sans qu'on ait à faire autre chose qu'à les pousser ou les faire glisser dans le bain, et ce dernier n'ayant aucun contact avec l'air et se trouvant entouré par l'atmosphère brûlante du four ne peut s'enflammer.

Mais la question de l'inflammation n'est pas la seule; il faut éviter la déformation du verre, lui conserver sa limpidité et éviter tout choc qui, dans le moment du retrait, est souvent fatal.

On évite la déformation du verre plat en établissant sur le sol même du four une bascule sur laquelle le verre est placé pour se chauffer à la chaleur voulue; cette bascule forme

une partie même du four; une de ses extrémités s'abaisse à volonté et vient s'arrêter en un point qui lui permet d'avoir une pente sur laquelle le verre glisse naturellement pour entrer dans le bain. Il trouve en y entrant une surface dont l'inclinaison n'est que la continuation de la pente donnée à la bascule elle-même.

La feuille de verre peut ainsi changer de place et descendre dans le bain sans être touchée et en ayant sa surface constamment soutenue.

Les petits objets façonnés sont disposés sur le bord de la cuve placée perpendiculairement au-dessous du four ou même par côté; l'ouvrier les surveille et, dès qu'ils ont atteint la chaleur voulue, il les précipite en les poussant légèrement. On évite ainsi les frottements du plan incliné qui, pour ces petits objets, seraient dangereux.

Ce qui empêche au verre (*sic*) de conserver sa limpidité, c'est que le courant de la flamme dépose toujours sur le sol du four une poussière qui adhère à sa surface, le pique, le ternit et lui enlève son éclat. On y obvie en entourant intérieurement le four d'une mouffle ou enveloppe en terre réfractaire. La flamme passe entre la calotte du four et cette mouffle, en fait le tour et lui donne la chaleur nécessaire, sans y déposer la moindre poussière. Le verre ainsi préservé conserve sa limpidité et son éclat.

Enfin, on évite le choc du verre contre le four de la cuve en y plaçant soit un rouleau en toile métallique fine et flexible, soit un tissu en amiante, soit du sable plus ou moins épais formant un lit dans le fond de la cuve, soit, enfin, tout autre corps pouvant remplir le même but.

En résumé, le brevet que je prends porte non-seulement sur les formes du four indiquées sur le plan et sur celles qui s'en rapprochent plus ou moins, mais encore et surtout sur le principe de la communication du four avec le bain, qu'elle soit plus ou moins rapprochée et qu'elle soit placée par-dessus, par-dessous ou sur le côté.

Il porte aussi sur la fermeture du bain, au moyen d'un capuchon ou d'une fermeture quelconque; ainsi isolé de l'air extérieur, il n'est en contact qu'avec la température (*sic*) brûlante du four, ce qui évite toute inflammation, ainsi que je l'ai expliqué plus haut.

Enfin, il porte :

1° Sur le système de fours à sol mobile ou à bascule, pour faciliter l'immersion des verres plats; sur des fours à gaînes inclinées et fixes; sur ceux à cataractes servant à précipiter dans le bain, sans frottement, les objets petits ou façonnés;

2° Sur les fours à mouffle ou à double calotte, pour préserver le verre de toute altération;

3° Enfin, sur les différents systèmes de cuves portés sur le plan, avec thermomètres, tuyaux plongeurs, tuyaux d'égout pour le niveau régulier du liquide, avec capuchon extincteur, etc.

Le verre trempé de M. Royer de la Bastie vient de faire son apparition dans le commerce. Lundi, 12 juillet, le dépôt unique de ce verre, à Paris, a été ouvert, Chaussée-d'Antin, 38-40.

CORRESPONDANCE.

Hœchst-sur-Mein, 7 juillet 1875.

A Monsieur le Docteur QUESNEVILLE, *rue de Buci, n° 12, à Paris.*

Dans la livraison de ce mois de votre estimable journal, figure un article sur la production des couleurs d'aniline sans l'emploi de l'acide arsénique, disant, entre autres, que notre maison fournit encore des couleurs contenant de l'arsenic.

Ceci n'étant nullement le cas, nous vous prions, Monsieur, de bien vouloir publier dans votre prochaine livraison la déclaration suivante :

« Depuis la fin de 1872, nous n'avons plus employé un seul atome d'acide arsénique dans « nos usines; toutes nos fuchsines, comme toutes nos autres couleurs, sont produites sans « ce poison et nous les garantissons toutes, complétement exemptes de ce corps dangereux. »

Veuillez agréer, Monsieur, etc. MEISTER, LUCIUS et BRUNING.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

56560 PARIS. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE. 769

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

405e Livraison. SEPTEMBRE. Année 1875.

SOMMAIRE.

Pages

Revue des méthodes d'analyse des produits industriels; par M. A.-Gabriel Pouchet........ 771
Recherches sur l'acide du suc gastrique; par M. Richard Maly, à Insbruck........ 784
Contribution à la connaissance de l'alizarine et de l'oxyanthraquinone; par M. Conrad Willgerodt........ 807
Action antiseptique de l'acide salicylique; par M. C. Neubauer (2e mémoire)........ 820
Nouvelles communications sur les effets de l'acide salicylique; par M. H. Kolbe........ 830
L'acide salicylique dans la pratique vétérinaire; par M. le professeur docteur Zürn........ 831
De l'action de l'acide salicylique employé comme médicament; par M. le docteur Karl Fontheim........ 833
Sur l'action des acides organiques et de leurs anhydrides sur les alcaloïdes naturels; par MM. Beckett et Wrigt (3e partie)........ 834
Sur la dilatation, la chaleur spécifique des alliages fusibles et leurs rapports avec la loi de Dulong et Petit; par M. W. Spring... 844
La parfumerie française à l'Exposition de Vienne........ 849
La bière concentrée........ 850
Association française pour l'avancement des sciences en 1874. 851
Sur quelques matières colorantes dérivées de l'aniline; par M. Ch. Lauth........ 851
Académie des sciences........ 855
SÉANCE DU 19 JUILLET. — Fin des ouragans de M. Faye. — La plasticodynamique ou appel chaleureux de M. de Saint-Venant à M. Tresca. — Réponse de M. Tresca. — Note de M. Bouillaud sur le systèmen erveux, en réponse aux articles de M. Chevreul sur la vieillesse. — Sur une distinction entre les produits organiques naturels et les produits organiques artificiels; par M. Pasteur. — Réponse de M. Charles Deville a l'observation de M. Le Verrier. — Élection de M. Mouchez en remplacement de M. Mathieu. — M. Demoget. — M. Aguiot. — Sur le dosage du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates; par MM. David et Rommier, etc., etc........ 855
SÉANCE DU 26 JUILLET. — M. Chevreul lit une Note en réponse à la dernière lecture de M. Bouillaud. — Sur les propriétés toxiques des alcools par fermentation; par MM. Dujardin-Beaumetz et Audigé. — Sur l'amyloxanthate de potassium; par MM. Zœller et Grete. — Nouvelles recherches sur la germination; par M. Dehérain.

Pages.

— Sur une matière servant à falsifier les guanos; par M. Ferdinand Jean. — Etude des pyrites employées, en France, à la fabrication de l'acide sulfurique; par MM. Aimé Girard et H. Morin.......... 858

SÉANCE DU 2 AOUT. — M. Mouchez est confirmé et prend place parmi ses jeunes confrères. — M. Joly découvre le genre *Iléadelphe*. Voir plus loin la réclamation de M. Dareste. — De l'achat des betteraves basé sur la densité du jus; par M. Durin. — Procédé pour le dosage de l'oxygène libre dans l'urine; par M. de Freire. — Le paquet cacheté de M. Cauvy et l'emploi qu'il propose du sulfocarbonate de chaux contre le Phylloxera. — Si M. Rohart et M. Mouillefert se querellent, c'est la faute, non pas à Voltaire, mais à M. Dumas. — Sur le dosage du glucose dans le vin, ou l'éternel M. Béchamp.......... 861

SÉANCE DU 9 AOUT. — Sur une matière bleue rencontrée dans une argile; par M. Paul Thenard. — Élection d'un candidat à présenter au ministre pour la place de M. Duméril, ou l'élection de M. L. Vaillant. — Faits relatifs à l'étude des alcools polyatomiques proprement dits; par M. Lorin. — Note sur les sulfocarbonates; par M. A. Gélis. — Préparation du camphre monobromé cristallisé; par M. Clin. — Sur quelques points de l'action physiologique et thérapeutique du camphre monobromé; par M. Bourneville. — Observations sur une communication récente de M. Joly; par M. C. Dareste. — Sur l'identité du mode de formation de la Terre et du Soleil; par M. Gazan, etc., etc.......... 864

SÉANCE DU 16 AOUT. — Observations des étoiles filantes des 9, 10 et 11 août; par M. F. Tisserand. — M. Le Verrier se plaint de la mauvaise construction de la salle des séances. — Sur un nouvel instrument, le sidéroscope; par M. J. Vinot. — Le gazhydromètre de M. Maumené. — Sur un réactif propre à reconnaître les sulfocarbonates en dissolution; par M. Mermet. — Comité secret à 4 heures $^1/_4$. — Le prix biennal donné à M. P. Bert, etc., etc.......... 866

Variétés sur la chimie analytique.......... 868

La méthode de Landolt pour les densités de vapeur. — De la formation de l'urée dans le corps des animaux. — Procédé pour découvrir la présence de l'eau dans les huiles éthérées. — Sur l'essai de la bile par la méthode Pettenkofer. — Dosage de l'acide urique. — Les expertises de chimie légale. — Procédé pour la strychnine. — Recherches de l'arsenic dans l'air des appartements.......... 868

Sur la purification et le point d'ébullition du méthyl-hexyl-carbinol; par M. E. Neison.......... 875

Sur le point d'ébullition du méthyl-hexyl-carbinol; par M. C. Schorlemmer.......... 876

Sur la décomposition des corps gras neutres; par M. Bock, de Copenhague.......... 877

La boussole circulaire Duchemin à l'Exposition internationale. 878

Publications nouvelles.......... 879

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Petite encyclopédie populaire; par M. AMÉDÉE GUILLEMIN, — Petits volumes in-12 illustrés de nombreuses gravures. — Ont paru : La lune. — Le soleil. — La lumière et les couleurs. — 3 volumes à 1 fr. 25 c. chaque volume. — Librairie HACHETTE et COMP., boulevard Saint-Germain, 79, à Paris.

Études et lectures sur l'astronomie; par M. CAMILLE FLAMMARION, astronome, membre de plusieurs Académies. — 1 vol. in-18, de 320 pages, avec figures dans le texte. Prix : 2 fr. 50 c.

Ce volume, pour 1874, est le cinquième de la collection.

REVUE DES MÉTHODES D'ANALYSE DES PRODUITS INDUSTRIELS,

Par M. A.-Gabriel Pouchet.

Je me propose de traiter, dans cet article, de l'essai de divers sels et matières premières spécialement employés dans l'industrie des gros produits chimiques, substances dont on fait de temps en temps seulement l'analyse complète, un seul ou deux au plus des corps qu'elles renferment étant utilement employés dans la fabrication, mais dont l'essai courant et journalier est fort important au point de vue du rendement et de la marche de cette fabrication.

J'adopterai, dans l'exposé des essais qui va suivre, l'ordre d'importance des produits fabriqués.

I. — Acide sulfurique.

La matière première servant presque exclusivement aujourd'hui à la production de l'acide sulfurique est la pyrite de fer.

L'essai de cette substance, très-simple en théorie, est cependant d'une exécution assez délicate. On est obligé, en effet, d'attaquer la pyrite par l'eau régale, et si l'on n'a pas soin de décomposer à l'aide d'un assez grand excès d'acide chlorhydrique la presque totalité de l'acide azotique employé, on s'expose à des erreurs sensibles pour le chiffre de soufre contenu dans l'échantillon.

Le sulfate de baryte, précipité en présence d'acide nitrique libre, est plus ou moins légèrement soluble dans les liqueurs, et, si on lave le précipité à grande eau, on obtient alors un chiffre trop faible.

Si, au contraire, on lave peu ce précipité, il contient, mélangée mécaniquement, une proportion plus ou moins forte de nitrate de baryte, sel beaucoup moins soluble que le chlorure de baryum, surtout dans une liqueur acide, et formé aux dépens de ce dernier dans la liqueur, et on obtient alors un chiffre trop fort : les écarts peuvent varier de 1.5 à 4 pour 100 en moins ou en plus, d'après les essais que j'ai faits en me plaçant dans ces conditions et en opérant sur 1 gramme de pyrite à 50 pour 100 de soufre.

Ce fait doit être certainement la cause des différences quelquefois très-sensibles obtenues dans l'analyse du même échantillon de pyrite par deux opérateurs différents.

Pour se placer dans les meilleures conditions, il convient d'opérer de la façon suivante :

1 gramme ou plus, suivant la richesse présumée, de pyrite finement porphyrisée, est attaqué par un mélange de 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et 25 centimètres cubes d'acide nitrique pur. On laisse digérer à une très-douce chaleur, et quand l'action paraît terminée on chauffe doucement, puis à une température voisine de l'ébullition du mélange, jusqu'à ce que l'on ne voie plus se produire de vapeurs nitreuses. A ce moment, on ajoute encore de l'acide chlorhydrique pour s'assurer que tout l'acide nitrique est bien décomposé, et on s'arrête lorsque l'addition de cet acide ne produit plus de vapeurs rouges ou jaunes.

Il faut avoir soin également de ne pas porter la liqueur à une ébullition trop violente, surtout quand elle est réduite à un petit volume ; on pourrait perdre par volatilisation une certaine quantité d'acide sulfurique qui serait entraîné par les vapeurs.

Une fois l'attaque terminée, on filtre pour séparer les matières insolubles, on ajoute à la solution du chlorure de baryum en léger excès (environ 5 grammes de $BaCl$ cristallisé pour une pyrite à 50 pour 100 de soufre), on porte à l'ébullition que l'on maintient quinze à vingt minutes, on filtre le sulfate de baryte formé, et de son poids on déduit celui du soufre, 100 de BaO,SO^3 = 13.72 de soufre.

Il serait préférable de laisser le sulfate de baryte se précipiter pendant douze ou quinze heures comme le recommandent Rivot et Frésénius, mais la différence que l'on obtient dans une analyse bien conduite est en général très-faible et tout à fait négligeable au point de vue technique, où l'on cherche à arriver le plus rapidement possible au résultat demandé.

L'essai d'une pyrite grillée, c'est-à-dire d'une pyrite ayant été brûlée dans les fours pour produire de l'acide sulfurique, se fait de la même manière.

On opère seulement sur 5 grammes au lieu de 1 gramme.

Comme la teneur en soufre est dans ce cas très-faible, il faut apporter la plus grande attention à bien décomposer après l'attaque l'excès d'acide nitrique.

Les fours dits *à fin*, bien conduits, donnent des résidus n'ayant pas plus de 1 pour 100 de soufre. J'ai même essayé des résidus de regrillage de ces fours qui ne contenaient que 0.16 pour 100 de soufre.

Les fours *à grenaille et fin* donnent des résidus dont le soufre varie entre 1.5 et 3 pour 100.

Les fours *à roche sans regrillage* donnent des résultats excessivement variables : 5 à 12 pour 100.

La proportion de soufre contenue dans les résidus dépend aussi beaucoup du tirage des fours qui varie nécessairement d'un appareil à un autre et suivant la température extérieure.

Certaines usines emploient encore comme oxydant, dans leurs chambres de plomb, l'acide nitrique distribué à l'aide d'un appareil à cascades; mais ce mode d'oxydation tend à disparaître, et, en général, on préfère se servir directement de vapeurs nitreuses produites par le nitrate de soude et l'acide sulfurique mélangés dans des appareils en fonte placés sur les conduites de gaz sulfureux dont on utilise ainsi la chaleur.

Pour être dans de bonnes conditions de marche, il faut avoir — suivant le cube des chambres, bien entendu — plusieurs de ces chaudières en fonte, afin d'obtenir une décomposition bien régulière et une quantité toujours sensiblement égale de vapeurs nitreuses.

Cette méthode évite complétement les frais très-onéreux de la fabrication de l'acide nitrique, et permet aussi de refroidir les gaz sulfureux à leur sortie des fours.

Un nouvel appareil employé avec succès en Angleterre et qui tend à se répandre de plus en plus pour amener les gaz, à leur entrée dans les chambres, à une température suffisamment basse, est celui inventé par M. Glover. Il a, en outre, de grands avantages parce qu'il permet de réaliser de notables économies.

Il consiste essentiellement en une tour en plomb revêtue de briques ou de volvic et garnie à l'intérieur de briques très-siliceuses ou mieux de granit. Le granit est préférable parce qu'il résiste beaucoup mieux à l'acide.

Le volume de cette tour est calculé d'après le cube des chambres. Un filet d'acide circule dans cet appareil et tombe en cascade sur les plaques de granit. On y fait passer également l'acide nitreux des *Gay-Lussac*.

Cette tour doit être montée dans d'excellentes conditions et placée de manière à ne pouvoir gêner le tirage des fours. Elle peut alors :

1° Concentrer à 60° Baumé sans combustible tout l'acide sulfurique produit dans les chambres.

2° Refroidir suffisamment tous les gaz fournis par les fours de ces chambres.

3° Dénitrer tout l'acide sulfurique ayant servi dans l'appareil Gay-Lussac.

4° Produire, par la concentration de l'acide, toute la vapeur d'eau nécessaire à la première chambre.

Cet appareil, employé déjà dans beaucoup d'usines, n'a pas encore donné tous les résultats signalés ci-dessus, cependant, en Angleterre, où la marche du Glover a été étudiée sous toutes ses formes, la majeure partie des usines fabriquant l'acide sulfurique sont munies de cet appareil et sont très-satisfaites de ses résultats.

Revenons à l'essai du nitrate de soude.

Quel que soit le produit employé, il est utile d'en connaître la teneur en acide nitrique ou nitrate de soude purs, afin de pouvoir proportionner la quantité de corps oxydant à celle d'acide sulfureux que peut produire la pyrite qui est brûlée.

Le mode d'essai le plus rapide, et donnant des résultats absolument exacts pour l'acide nitrique et le nitrate de soude, est celui dû à Pelouze et consistant à oxyder un poids connu de

protochlorure de fer en présence d'un excès d'acide chlorhydrique par le corps dont on veut doser l'acide azotique. La réaction est :

$$6(FeCl) + AzO^5 + 3(HCl) = 3(HO) + AzO^2 + 3(Fe^2Cl^3)$$

pour l'acide nitrique, et

$$6(FeCl) + NaO,AzO^5 + 4(HCl) = 4(HO) + AzO^2 + NaCl + 3(Fe^2Cl^3)$$

pour le nitrate de soude.

Ce procédé se trouve décrit en détail dans tous les traités de chimie générale et d'analyse chimique.

Gay-Lussac a proposé, pour le nitrate de potasse, un autre mode d'essai très-rapide aussi, et applicable également au nitrate de soude, mais qui donne des résultats moins exacts.

On peut, en outre, par ce moyen, doser aussi les matières terreuses puisqu'il faut dissoudre le tout et filtrer.

Ce procédé est fondé sur cette propriété des nitrates de soude ou de potasse de se changer en carbonates quand on les chauffe au rouge avec du charbon en poudre. Pendant cette réaction, les chlorures n'éprouvent aucune altération et ne peuvent, par conséquent, avoir d'action sur les réactifs colorés, tandis que le carbonate formé est fortement alcalin.

Les sulfates seuls se changent en sulfures alcalins qui peuvent donner alors pour la quantité de nitrate un chiffre trop fort si leur proportion est un peu considérable. Les nitrates de soude du commerce, renfermant généralement de 0.75 à 2 et 3 pour 100 de sulfate, cette dernière méthode serait vicieuse; on est alors obligé d'avoir recours au procédé de Pelouze.

La décomposition par le charbon demande, en outre, quelques précautions pour éviter les projections pendant la réaction.

On prend 5 grammes du nitrate à essayer, on le mélange à 2 grammes de charbon en poudre et 20 grammes de chlorure de sodium pur destiné à modérer la vigueur de la réaction. Le tout bien mélangé au mortier est placé dans un vaste creuset de platine. On chauffe très-lentement, et, dès que la réaction commence, on enlève le creuset du feu et on le couvre. La réaction continue d'elle-même; quand elle est terminée, on donne un petit coup de feu, laisse refroidir, traite par l'eau jusqu'à dissolution complète, filtre et procède à l'essai alcalimétrique du carbonate formé. De la quantité de carbonate produite, on calcule celle de nitrate existant précédemment. 1 de carbonate de soude correspond à 1.604 de nitrate.

Si l'on voulait faire un essai plus complet du nitrate, il faudrait en prendre 5 grammes que l'on ferait sécher à 150 degrés dans une capsule de platine tarée; après dessiccation on reprendrait par l'eau, filtrerait pour connaître la proportion des matières insolubles, et précipiterait dans la liqueur filtrée l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte.

Sur 1 gramme ou 2 du nitrate, on doserait le chlore par la liqueur normale de nitrate d'argent.

Le produit de la décomposition du nitrate de soude par l'acide sulfurique, produit appelé dans l'industrie *sulfate de nitrate* et qui prend aussi naissance dans la fabrication de l'acide nitrique, contient encore une petite proportion de nitrate non décomposé et qui peut être évaluée à l'aide de la méthode de Pelouze. Ce produit contient, en outre, une assez forte quantité d'acide sulfurique libre qui se dose au moyen d'une liqueur alcaline normale. On peut encore y doser le chlore au moyen de la liqueur normale d'azotate d'argent.

Comme cette substance, telle qu'on la retire des marmites à décomposition, ne peut avoir d'emploi à cause de sa grande acidité, on la mélange, en général, par petites quantités à la fois au sel marin qui va être traité par l'acide sulfurique pour la fabrication de l'acide chlorhydrique.

Quant aux gaz produits par la combustion de la pyrite et la décomposition du nitrate de soude, j'ai déjà parlé de leur analyse dans ce journal (1), il est donc inutile d'y revenir ici.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, livraison de septembre 1874, p. 872.

II. — Sulfate de soude. — Acide chlorhydrique. — Chlorure de chaux. — Chlorate de potasse.

Le premier et le plus important produit de transformation de l'acide sulfurique est le sulfate de soude. La pureté du sulfate de soude doit être plus ou moins parfaite, suivant les usages auxquels il est destiné.

Le sel destiné à la cristallerie doit notamment être aussi exempt que possible de composés ferrugineux et d'acide libre.

L'essai des sulfates de soude se fait de la façon suivante :

1° *Acide libre.* — On prélève sur la masse un échantillon moyen du poids de 10 grammes. On le dissout dans 200 centimètres cubes d'eau distillée en chauffant si c'est nécessaire. Après complet refroidissement, on amène la liqueur au volume de 250 centimètres cubes : après avoir bien mélangé, on en prélève 25 centimètres cubes corespondant à 1 gramme de produit, on les introduit dans une fiole, on ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol, et on titre avec la liqueur normale de soude caustique (1 degré alcalimétrique = $0^{g}.01\,SO^3HO$), jusqu'à coloration bleue persistante ou apparition d'un léger précipité d'oxyde de fer. On obtient ainsi la quantité d'acide sulfurique libre.

2° *Chlorure indécomposé.* — On ajoute à la liqueur provenant de l'essai précédent quelques gouttes (10 environ) d'une solution concentrée de chromate neutre de potasse pur, et on titre avec la liqueur normale d'azotate d'argent, jusqu'à l'apparition du précipité rouge de chromate d'argent. Du nombre de divisions de liqueur normale argentique employée, on déduit la quantité de chlorure de sodium.

3° *Sulfate de soude.* — Sur 1 gramme de la prise d'essai ou 25 centimètres cubes de la solution primitive, on dose l'acide sulfurique total par le chlorure de baryum ; du poids obtenu d'acide sulfurique, on retranche l'acide libre trouvé en 1 et transforme le reste par le calcul en sulfate de soude.

4° *Fer.* — On prélève sur la masse un échantillon moyen de 50 grammes qui est dissous dans l'eau et acidulé par de l'acide chlorhydrique pur, puis on ajoute un peu de grenaille de zinc pur jusqu'à réduction complète de la liqueur. On titre alors par la liqueur normale de permanganate de potasse (1).

5° *Silice, alumine, chaux, magnésie.* — Ces corps ne doivent exister qu'en très-faible quantité dans le sulfate de soude. Leur proportion n'est sensible que dans les morceaux de sulfate, qui, en contact avec la sole de la calcine et ayant subi l'action d'une température trop élevée, ont fondu et décomposé la substance dont la sole du four est formée. On les reconnaît facilement à leur texture, et ils sont triés à la sortie du four pour être repassés à l'opération suivante :

Cependant, les sulfates de soude fabriqués avec certains sels gemmes en contiennent des proportions qu'on ne peut négliger dans une analyse complète.

On dissout alors de 20 à 25 grammes du sulfate dans de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, on évapore à siccité et laisse le résidu à 100-150 degrés pendant deux heures environ. On reprend par l'eau acidulée, filtre et sépare ainsi la silice.

La liqueur filtrée est additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque cristallisé (environ la moitié ou les deux tiers du poids du sulfate employé) et portée à l'ébullition afin de faire une double décomposition entre ce sel et le sulfate d'alumine. Si cette précaution était négligée, l'ammoniaque pourrait donner lieu à un précipité de sous-sulfate d'alumine qui se lave mal d'abord, et ensuite se décompose très-difficilement à la calcination. On risquerait par là d'obtenir pour l'alumine un chiffre inexact. L'alumine est précipitée en même temps que l'oxyde de fer par l'ammoniaque dont on a soin de chasser l'excès en faisant bouillir le mélange.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique* : Essai de l'acide sulfurique. — Titrage du fer, livraison d'octobre 1874, p. 945.

Le fer dosé précédemment au moyen du permanganate est calculé en peroxyde et retranché du poids total du précipité. La différence représente l'alumine.

Dans la liqueur filtrée et concentrée, si c'est nécessaire, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque.

Après filtration, on peut, au moyen du phosphate d'ammoniaque, déceler la magnésie et la doser s'il y a lieu.

Dans certains sulfates de soude provenant de sels gemmes, on trouve jusqu'à 3 pour 100 de sulfate de chaux.

Le sel marin qui sert à fabriquer le sulfate de soude doit être d'autant plus pur qu'on se propose de fabriquer du sulfate à un titre plus élevé.

L'évaluation de la quantité de fer contenue dans le sel marin est donc fort importante quand on veut faire du sulfate de soude destiné à la cristallerie.

Pour l'essai du sel marin, on dose seulement la matière insoluble, l'humidité, le chlore et le fer. Quant aux sels gemmes, on doit y rechercher et doser les corps que je viens d'étudier à propos du sulfate de soude.

On prélève sur la masse un échantillon moyen du poids de 10 grammes, on le dissout dans 100 centimètres cubes environ d'eau distillée, on filtre sur un filtre taré, lave à l'eau distillée, sèche et pèse le résidu qui donne le poids des matières insolubles. On peut ensuite calciner le filtre pour connaître la proportion de matières insolubles fixes.

Après refroidissement, on amène à 1 litre le volume des liqueurs filtrées, on prélève 10 centimètres cubes correspondant à $0^{gr}.100$, et à l'aide de la liqueur normale d'azotate d'argent, on détermine la quantité de chlorure de sodium (1).

Le fer se dose sur 50 grammes de sel, comme pour le sulfate de soude.

Dans l'industrie, on a l'habitude d'exprimer le fer en cent-millièmes (par rapport à 1 gramme de produit, par conséquent) et à l'état de métal.

Il en est de même pour le sulfate de soude.

Un sel destiné à fabriquer du sulfate de soude pour la cristallerie ne doit pas contenir plus de 15 cent millièmes de fer, et un sulfate destiné au même usage est rejeté lorsqu'il en contient plus de 27 cent-millièmes.

Pour doser l'humidité, on prend 10 grammes de sel marin que l'on place dans un creuset de platine taré. On chauffe doucement le creuset couvert jusqu'à la fin de la décrépitation, puis on élève peu à peu la température jusqu'à ce que le fond du creuset soit au rouge faible. On maintient cette température pendant 8 à 10 minutes, on laisse refroidir et on pèse. La différence de poids représente l'humidité.

L'acide chlorhydrique produit dans la fabrication du sulfate de soude se titre d'une façon analogue à l'essai de l'acide sulfurique, au moyen de la liqueur normale de soude caustique. M. Kolbe, dont j'ai déjà eu occasion de citer les travaux à propos de l'acide sulfurique, a fait des recherches analogues pour l'acide chlorhydrique et dressé une table des densités aréométriques, poids spécifiques réels, et teneur correspondante en HCl gazeux des acides chlorhydriques du commerce (1).

Cet acide chlorhydrique entraîne toujours des fours à sulfate, en se dégageant à l'état de gaz, une proportion plus ou moins considérable d'acide sulfurique.

L'essai alcalimétrique, d'une part, et le dosage de la quantité de chlore suffisent pour connaître la proportion de chacun de ces acides.

Voici la manière d'opérer :

A l'aide d'un aréomètre parfaitement exact, on prend le degré Baumé de l'acide à essayer ainsi que sa température, ce qui permet de transformer ensuite en poids le volume d'acide sur lequel on opère.

---

(1) La liqueur normale d'azotate d'argent est telle que 1 centimètre cube = $0^{gr}.01$ de chlorure de sodium. On la prépare en dissolvant $29^{gr}.5$ d'azotate d'argent fondu pur dans 1 litre d'eau et filtrant. On la titre au moyen d'une liqueur de chlorure de sodium fondu pur à 10 grammes par litre et telle, par conséquent, que 1 centimètre cube = $0^{gr}.01$ NaCl. Ces deux liqueurs doivent se saturer volume à volume.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, livraison d'octobre 1874, p. 945.

On prélève 50 centimètres cubes d'acide que l'on étend d'eau de façon à amener la liqueur au volume de 1 litre, et on agite pour bien mélanger le tout.

On prend 10 centimètres cubes du mélange représentant un poids d'acide que l'on calcule à l'aide de la densité Baumé, convertie en densité réelle, au moyen de la table de Kolb, et ramenée à la température de 15 degrés, et après y avoir ajouté quelques gouttes de teinture de tournesol, on sature exactement avec la liqueur normale de soude caustique.

Chaque degré alcalimétrique de cette liqueur représentant $0^{gr}.01$ de So^3HO, on obtient ainsi le degré acidimétrique de l'acide essayé en acide So^3HO.

A la liqueur provenant de l'essai précédent, et qui est parfaitement neutre, ou très-légèrement alcaline à cause du petit excès de liqueur normale de soude caustique, on ajoute quelques gouttes de chromate de potasse pur, et on titre le chlore à l'aide de la liqueur normale d'azotate d'argent. Le nombre de divisions employé donne un certain chiffre de chlorure de sodium que l'on convertit par le calcul en acide chlorhydrique.

Ce chiffre d'acide chlorhydrique est lui-même transformé par calcul en So^3HO, et ce dernier chiffre, retranché du degré acidimétrique trouvé en premier lieu, donne l'acide So^3HO existant dans la liqueur.

Soit, par exemple, un acide chlorhydrique du commerce, ayant pour densité Baumé 21.5 à la température de 18° centigrades. A l'aide de la table de Kolbe, on calcule sa densité réelle qui devient 1.174 à 15 degrés.

On prend 50 centimètres cubes $= 58^{gr}.70$.

$$50 \text{ volume} \times 1.174 \text{ densité}.$$

et on étend d'eau de façon à avoir 1 litre de liqueur.

On prélève 10 centimètres cubes représentant $0^{gr}.587$ d'acide, et on sature avec la liqueur normale de soude caustique. Soit 27 degrés alcalimétriques le nombre de divisions de la burette employé pour saturer ces 10 centimètres cubes. Donc $0^{gr}.587$ de l'acide essayé correspondent à $0^{gr}.270$ de So^3HO ; soit 45.996 de So^3HO pour 100.

On ajoute un peu de chromate de potasse à la liqueur, et, titrant avec la solution normale d'azotate d'argent, jusqu'à l'apparition du précipité rouge de chromate d'argent, on emploie $31^{cc}.4$ de liqueur d'argent (avec la burette divisée en dixièmes de centimètres cubes). Donc, les $0^{gr}.587$ d'acide chlorhydrique correspondent à $0^{gr}.314$ de NaCl, c'est-à-dire, ont dû produire $0^{gr}.314$ de NaCl par la saturation avec la liqueur de soude.

Comme 1 de NaCl correspond à 0.624 de HCl, les $0^{gr}.314$ de NaCl trouvé correspondront à $x = 0^{gr}.195936$ de HCl. Puis, $0^{gr}.587$ d'acide essayé, contenant $0^{gr}.195.936$ de HCl, 100 grammes contiendront $x = 33.379$ HCl.

Il faut maintenant convertir en So^3HO ces 33.379 de HCl. On a la proportion : 0.745 de HCl correspondant à 1 de So^3HO 33.379 de HCl correspondront à $x = 44.80$ de So^3HO.

Ces 44.80 retranchés de 45.996 obtenus, en premier lieu, par le titrage alcalimétrique donnent 1.196 ou 1.20 de So^3HO existant dans l'acide essayé.

Ce mode d'essai est très-rapide et donne d'excellents résultats quand il est bien conduit.

On peut, du reste, comme contrôle, prendre 10 centimètres cubes ou plus de l'acide à essayer et y doser l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. On doit arriver aux mêmes résultats que par la méthode ci-dessus en calculant l'acide sulfurique en SO^3HO.

Nota. — Si la liqueur normale de soude caustique contient du chlore, ce qui est le cas le plus fréquent, il faut le doser et en tenir compte dans l'essai de l'acide en retranchant la quantité de chlorure de sodium qui correspond au volume de liqueur normale employé lors de la première opération pour la saturation des 10 centimètres cubes de liqueur acide.

L'emploi de l'acide chlorhydrique produit pendant la fabrication du sulfate de soude étant excessivement restreint par rapport à la production, on le transforme en d'autres produits d'un écoulement plus facile. Tel est le but de la fabrication du chlorure de chaux et du chlorate de potasse.

Le chlore nécessaire à ces deux fabrications est produit au moyen du bioxyde de manga-

nèse naturel ou artificiel (manganèse régénéré par le procédé Weldon). J'ai déjà parlé de l'essai de ces deux sortes de manganèse (1).

Je ne décrirai pas non plus ici l'essai du chlorure de chaux par la méthode de Gay-Lussac, on le trouve dans tous les ouvrages de chimie, même les plus élémentaires.

On a apporté à cette méthode quelques modifications, et on y a aussi substitué quelques procédés un peu différents que j'ai, du reste, signalés en parlant de l'essai chlorométrique des manganèses.

Quant au chlorate de potasse, son essai est très-simple et peut se faire de deux façons différentes.

Ou bien on détermine quelle proportion d'un sel de protoxyde de fer (le protochlorure en présence d'un excès d'acide chlorhydrique) peut être peroxydée par un poids connu du chlorate à essayer : ce procédé est en tous points semblable à la méthode de Pelouze pour évaluer la richesse des nitrates; il en a été question ci-dessus : ou bien, et je considère ce second procédé comme bien préférable au premier, on réduit par une solution saturée d'acide sulfureux employée en excès, un poids connu de chlorate de potasse en chlorure de potassium, et on dose le chlore au moyen de la liqueur normale d'azotate d'argent.

Le premier procédé, oxydation d'un protosel de fer, peut occasionner assez facilement des erreurs. En effet, si l'on vient à projeter le chlorate dans le sel de fer en solution très-acide, il se décompose avec violence, et une portion du chlore peut s'échapper sans agir sur le protosel de fer.

Si, au contraire, la solution ferreuse est trop peu acide, la décomposition est lente, il faut chauffer longtemps, et on risque d'avoir du fer oxydé spontanément pendant l'ébullition.

Le second procédé, transformation du chlorate en chlorure, est, au contraire, d'une exactitude rigoureuse, outre qu'il est d'une exécution au moins aussi rapide.

On prend 10 grammes du chlorate à essayer, on les dissout dans 100 centimètres cubes d'eau et on y ajoute 250 centimètres cubes d'une solution saturée d'acide sulfureux. On chauffe d'abord doucement, puis finalement à l'ébullition pour chasser l'excès d'acide sulfureux, et, quand toute odeur de ce gaz a disparu, on laisse refroidir, puis complète un volume de 500 centimètres cubes avec de l'eau distillée. Sur 10 centimètres cubes de cette solution, on titre le chlore au moyen de la liqueur normale d'azotate d'argent. Pour transformer ensuite le chlorure de sodium, que représente le nombre de divisions de liqueur d'argent employé, on se fonde sur ce que 1 de chlorure de sodium (ou 100 centimètres cubes de la solution normale d'argent) correspond à 2.10 de chlorate de potasse.

Les liqueurs acides provenant du traitement du manganèse pour la préparation du chlore et qui portent le nom de *muriates de chlorure et de chlorate* sont utilisées comme je l'ai dit dans une précédente étude pour la régénération du manganèse par le procédé Weldon (2). Les essais auxquels ces liqueurs sont soumises pour apprécier leur richesse en manganèse ont été passés en revue en traitant de ce sujet.

On dose toujours l'acide chlorhydrique libre existant dans ces liqueurs, afin de connaître la perte éprouvée pendant la préparation du chlore. Ce titrage se fait comme tous ceux d'acides libres au moyen de la liqueur normale de soude caustique.

III. — Superphosphates.

Une notable proportion de l'acide sulfurique fabriqué est employée à la transformation des phosphates fossiles en superphosphates, dont l'emploi se répand de plus en plus dans l'agriculture. J'ai déjà parlé de l'essai de ces substances, il est donc inutile d'y revenir (3).

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, livraison de décembre 1874, p. 1139.

(2) Voir *Moniteur scientifique*, livraison de décemcre 1874, p. 1139.

(3) Voir *Moniteur scientifique*, livraison de novembre 1874, p. 1061.

IV. — Alun et sulfate d'alumine.

La fabrication de l'alun et du sulfate d'alumine ouvrent un débouché fort important aussi à la production de l'acide sulfurique.

La majeure partie de l'alun, on pourrait même dire la presque totalité, qui est produite actuellement se fabrique au moyen du procédé découvert par Chaptal au commencement de ce siècle, et consistant à transformer en sulfate le silicate d'alumine naturel des schistes argileux ou mieux du kaolin, en mettant ces matières légèrement calcinées en contact avec de l'acide sulfurique à 58-60° Baumé, et chauffant pendant un temps plus ou moins long. Sous l'influence de cet acide, la silice se sépare, et l'on obtient, par le lessivage de la masse devenue solide et portant le nom de *sulfate d'alumine brut*, du sulfate d'alumine en solution qu'une concentration et un mélange convenables avec du sulfate de potasse ou d'ammoniaque, suivant le produit que l'on veut fabriquer, transforme aisément en alun.

Les argiles employées pour cette industrie doivent être plastiques, et, autant que possible, exemptes de carbonate de chaux et d'oxyde de fer.

L'analyse complète de ces argiles est longue et délicate, elle demande à être faite assez souvent si l'on veut se rendre un compte suffisamment exact de la marche des opérations.

L'essai, au point de vue de la teneur en alumine seulement, est beaucoup plus rapide et peut se faire d'une façon très-régulière pour suivre la fabrication.

Ce mode d'essai a de plus l'avantage de reproduire en petit l'opération industrielle, il peut donc, jusqu'à un certain point, faire prévoir les modifications qu'il pourrait être nécessaire d'apporter à la marche des opérations.

On prélève sur la masse d'argile à essayer un échantillon moyen du poids de 50 grammes, que l'on place dans une capsule de porcelaine ou de platine tarée préalablement. On le soumet, comme pour l'opération en grand, à une calcination modérée dont le but est aisé à comprendre : sous l'influence de la chaleur, l'argile perd sa plasticité, devient facile à pulvériser, et plus capable, par conséquent, d'absorber par capillarité un liquide tel que l'acide sulfurique; de plus, le fer, que l'argile même la plus pure contient toujours en plus ou moins forte proportion, passe à l'état de peroxyde et, par suite, devient bien plus difficilement soluble dans les acides.

Quand l'argile a atteint la température du rouge sombre, on retire la capsule du moufle, on laisse refroidir et on pèse. La différence de poids indique la proportion d'humidité et de matières volatiles (eau combinée, matières organiques).

On verse ensuite sur l'argile calcinée 100 grammes d'acide sulfurique à 60° Baumé, on mélange bien à l'aide d'une baguette de verre, et on chauffe doucement jusqu'à ce que la masse soit devenue solide. L'alumine est alors complétement transformée en sulfate.

On lessive à l'eau bouillante, filtre et réunit les liqueurs de sulfate d'alumine que l'on évapore ensuite jusqu'à ce qu'elles marquent 35° Baumé.

On porte la liqueur à l'ébullition et on y ajoute un léger excès de sulfate de potasse cristallisé pur. On connaît toujours à peu près la teneur en alumine de l'argile essayée et on calcule d'après cela la quantité de sulfate de potasse dont on ajoute, par précaution, un petit excès. On maintient l'ébullition jusqu'à dissolution complète du sel de potassé, puis on abandonne la liqueur à la cristallisation, en agitant de temps en temps pour éviter la formation de gros cristaux qui pourraient être moins purs. On peut au besoin la refroidir en plongeant la capsule dans l'eau froide.

L'alun formé par la combinaison du sulfate d'alumine et du sulfate de potasse ajouté cristallise, et quand le contenu de la capsule est complétement froid, on décante, égoutte les cristaux d'alun et les lave avec une solution d'alun saturée à la température ambiante.

On place ensuite les cristaux sur une brique absorbante ou sur plusieurs doubles de papier gris, on les sèche et les pèse. Du poids d'alun obtenu, on calcule la proportion de sulfate d'alumine formé et, par suite, celle de l'alumine existant dans les 50 grammes de kaolin essayé. 100 parties d'alun de potasse contiennent 36.20 de sulfate d'alumine correspondant à à 10.86 d'alumine pure.

On pourrait peser directement le sulfate d'alumine formé par le traitement de l'argile par

l'acide sulfurique, en évaporant les liqueurs filtrées du lessivage jusqu'à l'apparition à la température de l'ébullition du liquide de cristaux rayonnés de sulfate d'alumine, laissant refroidir et pesant. Mais le chiffre que l'on obtiendrait ainsi pour l'alumine serait un peu fort parce que le sulfate d'alumine retient toujours un peu plus de 18 équivalents d'eau de cristallisation, si loin que l'évaporation ait été poussée.

Pour faire l'analyse complète de ces argiles, il faut procéder de la manière suivante :

Sur 10 grammes de kaolin que l'on chauffe à 150 degrés pendant plusieurs heures dans une capsule tarée, on détermine l'humidité. On porte ensuite peu à peu la capsule couverte au rouge sombre, on laisse refroidir et on pèse de nouveau : la différence entre le poids obtenu et le poids précédent fait connaître la quantité d'eau combinée et de matières organiques si l'argile en contient.

On fond au rouge vif, au creuset de platine, 5 grammes de kaolin finement pulvérisé et mélangé à 20 grammes de carbonate de soude pur. Après refroidissement, on traite par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique pur, et on évapore à siccité en ayant soin de laisser le résidu sec au moins deux heures à 100-150 degrés. On reprend par l'eau acidulée par HCl et on sépare ainsi la silice qui est filtrée, lavée, calcinée et pesée.

Les liqueurs filtrées sont traitées par l'ammoniaque et l'excès de ce corps est chassé par l'ébullition. On précipite ainsi l'alumine et l'oxyde de fer. Le précipité, bien lavé et filtré, est calciné et pesé. Quand on a pris son poids, on le redissout dans l'acide chlorhydrique, et après avoir réduit la liqueur par le zinc pur, on y dose le fer au moyen du permanganate de potasse. La quantité de fer trouvée calculée en peroxyde est retranchée du poids d'alumine et oxyde de fer obtenu précédemment, la différence représente l'alumine pure.

Dans la liqueur ammoniacale concentrée par évaporation, d'où l'on a séparé l'alumine et l'oxyde de fer, on dose la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, en ayant soin de laisser le précipité se déposer pendant au moins douze heures dans un endroit chaud. Le précipité d'oxalate de chaux, filtré et lavé, est transformé par la calcination en chaux vive qui donne directement la proportion de chaux.

Si la magnésie existe dans l'argile soumise à l'essai, on la précipitera dans la liqueur filtrée de l'opération précédente à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien par addition de phosphate d'ammoniaque. Après douze heures de repos, le précipité sera filtré, lavé et calciné, et de son poids on déduira celui de la magnésie.

Certains kaolins renferment une proportion minime d'alcalis, potasse et soude, mais, à moins d'indications spéciales, on n'a pas à en tenir compte. Le dosage de ces alcalis s'exécuterait, dans tous les cas, comme je le dirai plus loin pour l'essai des sels employés comme *cristallisants* de l'alun.

Dans le cours de la fabrication de l'alun et du sulfate d'alumine, on a encore à exécuter fréquemment l'essai des produits fabriqués.

Pour le sulfate d'alumine brut, par exemple, on peut avoir à déterminer sa teneur en sulfate d'alumine pour s'assurer que toute l'alumine du kaolin ou au moins la plus grande quantité possible est utilisée.

Un simple épuisement à l'eau bouillante de 5 grammes de sulfate brut finement pulvérisé prélevés sur la masse totale, et la précipitation de la liqueur filtrée par l'ammoniaque en présence du chlorhydrate d'ammoniaque en excès, comme je l'ai dit pour le sulfate de soude, donneront immédiatement l'alumine et l'oxyde de fer. On pourra, après avoir lavé, calciné et pesé le précipité, le redissoudre dans l'acide chlorhydrique et, après réduction de la liqueur, doser le fer par la solution normale de permanganate de potasse.

Comme contrôle, et pour vérifier si la quantité d'acide sulfurique employée à attaquer l'argile n'est pas trop considérable, on pourra doser ce corps par le chlorure de baryum dans une liqueur provenant de l'épuisement de 5 autres grammes de sulfate brut finement pulvérisé. On est obligé, pour attaquer convenablement le kaolin, d'employer un léger excès d'acide, aussi le sulfate d'alumine brut contient-il toujours de 10 à 15 pour 100 de SO^3HO en excès.

La proportion d'acide sulfurique employé est très-approximativement connue, puisqu'à

chaque attaque on mesure la quantité d'acide qui est mélangée au kaolin, et que, d'ailleurs, on a son degré aréométrique et sa température.

Le dosage de l'acide sulfurique dans le sulfate d'alumine brut donnera donc toujours d'utiles indications.

Il pourrait être également nécessaire de doser dans ce même sulfate d'alumine brut, l'alumine non attaquée et restant dans les résidus. Pour cela, on épuisera 10 grammes de sulfate brut finement pulvérisé par l'eau bouillante, et après lavage complet du résidu insoluble, on le soumettra à la calcination, puis on le mélangera à 4 ou 5 fois son poids de carbonate de soude pur, et après fusion du mélange, on opérera comme ci-dessus pour le dosage de l'alumine dans l'analyse complète du kaolin.

La même marche devra être suivie pour l'essai des boues de sulfate d'alumine : on appelle ainsi le résidu insoluble de l'épuisement par lavages successifs du sulfate d'alumine brut. Ces boues contiennent toujours une petite quantité de sulfate d'alumine soluble retenue par capillarité, et de l'alumine insoluble qu'il est très-utile de doser de temps en temps.

L'essai du sulfate d'alumine marchand se fera aussi en précipitant par l'ammoniaque et en présence de chlorhydrate d'ammoniaque l'alumine et l'oxyde de fer d'une dissolution de 3 ou 5 grammes de sel à essayer, et calculant d'après la quantité d'alumine pure celle du sulfate correspondant. Il faut aussi doser l'acide sulfurique, et son poids doit correspondre exactement à la proportion d'alumine et de fer. On pourrait également faire l'essai rapide des sulfates d'alumine en pains et des liqueurs par l'alun, comme l'essai du kaolin pour la teneur en alumine.

Le dosage du fer devient ici très-important, suivant l'usage auquel est destiné le sulfate d'alumine. Certaines opérations de teinture exigent du sulfate d'alumine absolument exempt de fer, et la fabrication de la pâte à papier demande que la proportion de fer existant dans le sulfate soit au moins très-minime.

On devra dans cet essai séparer les deux oxydes de fer.

Un premier titrage à l'aide de la liqueur normale de permanganate de potasse sur 50 grammes de sulfate en solution indiquera la quantité de fer existant à l'état de protoxyde. La liqueur provenant du traitement précédent, acidifiée par l'acide chlorhydrique pur, sera réduite au moyen du zinc pur et un second titrage avec le permanganate donnera la quantité totale du fer, d'où il sera facile de calculer celle existant à l'état de peroxyde en retranchant le fer déjà dosé à l'état de protoxyde. On tranformera ensuite, par le calcul, le protoxyde et le peroxyde de fer en sulfates correspondants.

Les mêmes soins devront être apportés au dosage du fer dans l'alun.

Le dosage de l'alumine et de l'acide sulfurique suffisent dans la plupart des cas à fixer le titre d'un alun commercial. Ce produit est, en effet, presque toujours pur, et il ne peut y avoir d'excès ni de sulfate d'alumine, ni de sulfate de potasse, par conséquent la proportion entre l'acide sulfurique et l'alumine sera toujours comparable à celle existant entre ces deux corps dans l'alun chimiquement pur.

Cependant, s'il s'agissait de l'analyse d'un alun de premier jet, appelé dans l'industrie *farine d'alun*, ce produit pouvant être souillé par un excès de sulfate d'alumine ou de cristallisant, le dosage de la potasse devient nécessaire pour établir la proportion d'alun.

Ce dosage de la potasse est également indispensable dans l'essai des eaux-mères de première ou seconde cristallisation de l'alun, liqueurs qui sont appelées dans l'industrie : *eaux-mères de la farine* ou de première cristallisation, et *eaux-mères des blocs* ou eaux-mères de l'alun marchand.

Ces liqueurs peuvent contenir soit un excès de sulfate d'alumine, soit un excès de cristallisant. On voit que le dosage de la potasse devient indispensable pour établir lequel de ces deux corps est en excès par rapport à l'autre.

Quand on se sert du sel de Sardaigne comme cristallisant, on cherche à laisser dans ces liqueurs chargées de chlorure de magnésium et de sels inutiles un très-léger excès de sulfate d'alumine dont le prix est moins élevé que celui du cristallisant.

Si on se sert de sulfate de potasse ou d'ammoniaque, on laisse au contraire dans ces eaux-mères un petit excès de cristallisant, et ces liqueurs, qui ne contiennent alors que très-peu de

sels étrangers, servent pour opérer la dissolution du cristallisant destiné à l'opération suivante. De cette façon on ne perd pas de sulfate alcalin et on utilise la totalité du sulfate d'alumine.

Pour exécuter l'essai de ces liqueurs, on prend d'abord leur degré aréométrique ainsi que leur température. On en prélève ensuite 20 ou 30 centimètres cubes suivant leur degré de concentration, on étend d'eau et précipite par l'ammoniaque l'oxyde de fer et l'alumine : on chasse par l'ébullition l'ammoniaque en excès, et après avoir précipité l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, on continue le dosage de la chaux, de la magnésie et des alcalis comme il sera dit plus loin en parlant de l'analyse complète des sels employés comme cristallisants (voir V). Le chlore se dose sur 5 centimètres cubes avec la liqueur normale d'azotate d'argent.

Au moyen de la densité aréométrique convertie en densité réelle et ramenée à la température de 15 degrés, on peut calculer la proportion de chaque élément dosé par rapport à la quantité totale de sels existant dans les liqueurs et énoncer les résultants en les rapportant à 100 en poids de liqueur, ou bien, ce qui est préférable, calculer directement la proportion de chaque corps pour 1000 parties de liqueur.

Ces essais des eaux-mères doivent être faits assez fréquemment pour indiquer si la quantité de cristallisant qu'on emploie est bonne, ou trop forte, ou trop faible.

V. — Sels des eaux-mères des marais salants. — Sulfate de potasse, etc. — Sels ammoniacaux.

L'essai des sels alcalins employés pour l'alun comme cristallisants des dissolutions de sulfate d'alumine se fait exactement de la même manière que celui des sels de composition variable recueillis pendant le traitement des eaux mères de marais salants.

On utilise, du reste, dans la fabrication de l'alun, sous le nom de sel alcalin de Sardaigne, un mélange, ou plutôt une combinaison de sulfates de potasse et de soude et de chlorure de magnésium, contenant en moyenne de 25 à 30 pour 100 de sulfate de potasse et provenant d'eaux-mères de salines.

Cette matière, d'un prix bien inférieur à celui du sulfate de potasse commercial à 75-80 pour 100 de sel pur, est assez peu avantageuse à employer, parce qu'elle fournit, pour la farine d'alun, des eaux-mères très-concentrées dans lesquelles, par suite, l'alun se dépose plus difficilement et en second lieu parce que la forte proportion de sels existant en dissolution dans ces liqueurs y rend l'alun plus soluble.

Certaines eaux mères atteignent une densité de 30 degrés Baumé et renferment jusqu'à 150 et 170 grammes d'alun en dissolution par litre.

L'analyse complète de ces divers produits est souvent indispensable pour suivre la marche des opérations. L'exécution en est laborieuse et délicate, et demande beaucoup d'attention et de soins.

Je choisirai comme exemple d'analyse complète un sel alcalin de Sardaigne, dont la composition élémentaire se rapproche beaucoup de celle des divers produits obtenus dans le traitement des eaux-mères des salines. Nous y trouvons, en effet :

1° Humidité et eau de combinaison;
2° Matières insolubles organiques et minérales;
3° Acide sulfurique;
4° Chlore;
5° Magnésie;
6° Potasse;
7° Soude.

De plus, certains de ces sels renferment des quantités dosables et en plus ou moins grande quantité d'alumine, oxyde de fer et chaux.

On prélève sur la masse à essayer un échantillon moyen du poids de 10 grammes que l'on introduit dans un creuset de platine taré. On chauffe à l'étuve pendant douze heures en ayant soin de ne pas dépasser 105-110 degrés. La perte de poids indique l'humidité. On re-

porte le creuset à l'étuve et on le chauffe de nouveau, seulement pendant quelques heures, entre 250 et 300 degrés. La nouvelle perte de poids représente l'eau combinée.

Une nouvelle quantité de 10 grammes de sel est dissoute dans l'eau distillée et filtrée sur un filtre taré. Après lavage et dessiccation, l'augmentation de poids du filtre représente les matières insolubles totales. On calcine le filtre, et la différence entre le poids des matières insolubles totales et celui obtenu alors représente les matières organiques qui ont été brûlées pendant la calcination. Le poids du résidu indique la proportion de matières minérales insolubles.

Dans la liqueur filtrée, on précipite, s'il y a lieu, l'alumine et l'oxyde de fer par quelques gouttes d'ammoniaque en présence d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, on filtre, lave, calcine, etc.

On ajoute à la solution filtrée, d'où l'on a chassé par l'ébullition l'ammoniaque en excès, du nitrate de baryte en léger excès pour précipiter tout l'acide sulfurique. On porte à l'ébullition, que l'on maintient environ 1/2 heure, puis on filtre et lave avec soin le précipité. Son poids fait connaître la proportion de l'acide sulfurique.

La liqueur filtrée est alors évaporée à siccité : on y ajoute un excès d'acide oxalique cristallisé pur, et on chauffe modérément en ayant soin d'éviter les projections. Pour cela, il est fort commode d'évaporer la plus grande partie des liqueurs dans une grande capsule de porcelaine et de transvaser ensuite vers la fin de l'évaporation dans une capsule de platine que l'on peut recouvrir d'une feuille de même métal.

L'acide oxalique chasse l'acide azotique des azotates fournis par la double décomposition avec le nitrate de baryte employé précédemment; il se substitue à cet acide ainsi qu'à l'acide chlorhydrique et transforme la masse en oxalates. Quand on a ajouté une quantité suffisante d'acide oxalique, ce que l'on reconnaît à ce qu'une nouvelle addition de cet acide ne dégage plus de vapeurs acides, on chauffe un peu plus fort, de façon à dessécher complétement le résidu et on le chauffe progressivement et lentement jusqu'au rouge faible.

Les oxalates formés sont alors décomposés et transformés en carbonates.

Après refroidissement, on lessive à l'eau bouillante, en écrasant la masse sous l'eau avec un pilon d'agate que l'on a soin de bien laver ensuite au-dessus du filtre; les carbonates de chaux et de magnésie restent à l'état insoluble, tandis qu'on dissout ceux de potasse et de soude.

La partie insoluble restant sur le filtre, après avoir été bien lavée, est calcinée à une très-basse température pour éviter de décomposer les carbonates. On en prend le poids et on la redissout dans l'acide chlorhydrique.

Dans le cas d'un essai de sel de Sardaigne employé comme cristallisant de l'alun, on n'a pas à se préoccuper de la chaux, sa proportion est nulle ou tout au moins insignifiante.

Mais, dans tous les cas, avec le carbonate de magnésie se trouve mélangé, à l'état de carbonate également, l'excès de baryte employé pour la précipitation de l'acide sulfurique.

Dans la dissolution chlorhydrique du précipité, on ajoute alors un léger excès d'acide sulfurique, porte à l'ébullition et recueille le sulfate de baryte formé. De son poids, on déduit celui du carbonate de baryte correspondant (1 de $BaO, So^3 = 0.846\ BaO, Co^2$). La différence entre ce poids de carbonate de baryte et le poids obtenu en premier lieu, après lessivage du résidu de la calcination des oxalates, représente le poids du carbonate de magnésie pur ou du mélange de carbonate de magnésie et carbonate de chaux si le sel employé renferme une quantité dosable de ce dernier.

Dans ce cas, il faudrait, après avoir séparé comme ci-dessus et dosé le carbonate de baryte, rendre alcaline par l'ammoniaque la liqueur filtrée et y doser la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. On retrancherait le poids de carbonate de chaux ainsi obtenu du poids des deux carbonates de chaux et de magnésie après en avoir déjà défalqué le carbonate de baryte, et la différence donnerait la proportion de carbonate de magnésie et par suite de magnésie pure existant dans l'échantillon.

Les liqueurs filtrées, séparées des carbonates terreux, contiennent, à l'état de carbonates également, la potasse et la soude; on les acidifie par de l'acide chlorhydrique pur et on évapore à siccité dans une capsule de porcelaine ou de platine. On chauffe très-lentement le

résidu jusqu'à une température de 2 à 300 degrés, en ayant soin de ne pas arriver jusqu'au rouge; on couvre pour éviter les projections dues à la décrépitation du chlorure de sodium, et après refroidissement, on pèse les deux chlorures.

La masse saline est reprise par l'eau très-légèrement acidulée, additionnée d'un petit excès de chlorure de platine (1) et on évapore à siccité au bain-marie. Il se forme du chlorure double de platine et de potassium que l'on reprend après l'évaporation par de l'alcool à 95 degrés dans lequel ce composé est insoluble. On le recueille sur un filtre taré, et de son poids on déduit celui de la potasse. 1 de chlorure double de platine et de potassium correspond à 0.1929 de potasse.

On peut calculer la soude par différence, ou déduire son poids de celui des chlorures de potassium et de sodium que l'on a pesés ensemble. Pour cela, on calcule quelle quantité de chlorure de potassium correspond au chloroplatinate de potasse obtenu (1 de KCl, Pt Cl^2 = 0.3056 KCl) et on retranche ce poids de celui trouvé pour la somme des deux chlorures.

La différence représente le chlorure de sodium, que l'on convertit par le calcul en soude. Lorsqu'il s'agit d'un essai de sulfate de potasse, les opérations sont un peu abrégées parce que ce sel ne contient presque jamais de magnésie et de chaux en proportion dosable.

Le chlore se dose sur 1 gramme ou 2 du sel avec la liqueur normale d'azotate d'argent. On convertit par le calcul le chlorure de sodium donné par le nombre de divisions de liqueur d'argent en chlore (1 de Na Cl = 0.607 Cl.)

Cette analyse complète, étant très-longue et minutieuse, ne peut être faite pour les essais courants. On est obligé d'avoir recours à d'autres procédés plus expéditifs, mais aussi moins exacts.

S'il s'agit d'essayer un sel destiné à la fabrication de l'alun, on opère le plus fréquemment en cherchant quelle quantité d'alun ce sel est susceptible de fournir quand on le met en présence d'un excès de sulfate d'alumine en solution à 35° Baumé. Cet essai est analogue à celui du même genre que j'ai indiqué pour le kaolin et le sulfate d'alumine, seulement, ici, on emploie un poids connu de cristallisant et un excès de sulfate d'alumine.

On dissout à l'ébullition 50 grammes du sel à essayer dans un excès de liqueur de sulfate d'alumine à 35° Baumé, on laisse refroidir, l'alun cristallise : il ne reste plus qu'à le laver, comme je l'ai dit plus haut, avec une solution d'alun saturée à la température ambiante, le sécher et peser. De son poids on déduit celui de potasse existant dans le sel essayé. L'alun de potasse contient 9.92 pour 100 de potasse correspondant à 18.34 de sulfate de potasse.

Lorsqu'on essaie de cette façon un sulfate de potasse commercial, il faut en prendre seulement 20 à 25 grammes pour ne pas avoir un trop fort dépôt d'alun qui serait difficile à laver. Il est même bon, lors du premier lavage avec l'eau saturée d'alun, de redissoudre à chaud dans cette eau l'alun cristallisé et de le faire cristalliser une seconde fois. On le lave ensuite par simple décantation.

Le même essai peut s'exécuter sur un sulfate d'ammoniaque destiné à la fabrication de l'alun ammoniacal. On a seulement à changer les calculs pour trouver le chiffre d'ammoniaque ou de sulfate d'ammoniaque correspondant à l'alun obtenu.

Ce procédé, quand il est exécuté avec soin, donne des résultats très approchés de ceux qu'on obtient par l'analyse complète.

Un autre essai peut-être plus rapide encore et applicable à tous les sels dans lesquels on veut doser la potasse est celui imaginé par F. Mohr. Il donne de très-bons résultats.

On met un poids comme 5 ou 10 grammes du sel à essayer en digestion pendant quelques heures et en agitant fréquemment avec une liqueur d'acide tartrique à 10° Baumé saturée de bitartrate d'ammoniaque. Il se forme du bitartrate de potasse qui se dépose peu à peu,

---

(1) Pour ne pas employer inutilement un grand excès de réactif, on se sert d'une solution contenant un poids connu de chlorure de platine, et telle, par exemple, que 10 centimètres cubes puissent précipiter la potasse contenue dans 1 gramme de chlorure de potassium. On considère comme formé seulement de chlorure de potassium le poids obtenu précédemment pour les deux chlorures et on calcule le nombre de centimètres cubes de la solution platinique qu'il faut ajouter. De cette façon, on est sûr d'avoir un excès de chlorure de platine et de n'en pas employer une quantité exagérée.

tandis que les autres sels restent en dissolution. Au bout de 2 à 3 heures, on décante et lave le précipité avec une solution saturée à la température ambiante de bitartrate de potasse. — Finalement, on jette le précipité sur un filtre aussi petit que possible où on achève de le laver. On sèche, calcine et dose avec la liqueur d'acide sulfurique normal la quantité de carbonate de potasse formé. On en déduit le poids de la potasse, que l'on peut ensuite convertir par le calcul en sulfate ou en chlorure.

Ce mode d'essai est encore le plus exact de tous les moyens rapides employés pour doser la potasse dans les sels. — J'ai déjà dit quelques mots à ce sujet en traitant de l'essai des soudes et des potasses (1).

Quant à ce qui regarde l'essai des sels ammoniacaux ou des eaux ammoniacales, la méthode la plus expéditive et la plus exacte consiste à déplacer l'ammoniaque par la potasse, la soude ou la magnésie et à recueillir le gaz dégagé dans de l'acide sulfurique titré comme pour un dosage d'azote de matière organique.

Si le sel ou l'eau à essayer renferme des matières organiques, on devra employer, pour mettre en liberté l'ammoniaque, la magnésie, afin d'éviter de dégager leur azote à l'état d'ammoniaque qui viendrait augmenter faussement la proportion de ce corps.

RECHERCHES SUR L'ACIDE DU SUC GASTRIQUE.

Par M. Richard Maly, à Insbruck.

Traduit des *Annales de chimie* de J. Liebig.

Si nous passons en revue nos connaissances relatives au suc gastrique et à la digestion stomacale, nous voyons que, dans ces vingt dernières années, tous les travaux qui s'y rapportent sont voués presque exclusivement au ferment si remarquable contenu dans le suc gastrique, tandis que la présence non moins remarquable d'acides libres dans cette partie du tube digestif, n'a pas su exciter assez d'intérêt et n'a donné lieu à aucune recherche importante.

Cela vient probablement de ce que les travaux de Bidder et C. Schmidt, publiés dans leur ouvrage : *Les sucs digestifs et la nutrition* (Mitau et Leipsig, 1852), ont, jusqu'à un certain point, apporté une conclusion définitive, au moins dans l'étude du suc gastrique tout formé.

Par son expérience bien connue, celle qui, dans du suc gastrique précipité directement par le nitrate d'argent, lui donna plus de chlore que n'en exigeaient les bases trouvées après incinération, Schmidt est parvenu à démontrer que, dans certaines circonstances, il existe effectivement de l'acide chlorhydrique libre, démonstration presque impossible à exécuter dans un liquide qui, à côté de chlorures, renferme un acide libre quelconque. D'autres expériences de Schmidt, constatant que, pour le titrage du suc gastrique, la quantité de base nécessaire correspond exactement à l'excès de chlore précipité par le nitrate d'argent et non couvert par des bases, ont prouvé de plus, au moins pour les échantillons examinés, qu'il n'y a dans l'acide gastrique aucun autre acide, par suite d'acide lactique non plus.

Or, l'existence dans l'estomac de l'acide lactique a été souvent affirmée dès le début de la grande discussion sur l'acide gastrique. Les autorités que nous allons citer sont loin d'épuiser la liste de tous ceux qui y ont pris part.

Hühnefeld (2) constate l'acide lactique dans le suc gastrique; Lassaigne (3) a trouvé de

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, livraison de février 1875, p. 148.

(2) Valentin. *Répertoire d'anatomie et de physique*, 1841, p. 287-293.

(3) *Journal de chimie médicale*, 1844, p. 183.

l'acide chlorhydrique, séparable par distillation, coexistant avec un acide organique donnant avec le zinc et le baryum des sels solubles, sirupeux et semblable à l'acide lactique, mais dont les sels ne pouvaient cristalliser.

C. Bernard et Barreswill (1) concluent également de leurs expériences qu'il y a de l'acide lactique dans le suc abdominal. Comme résultat remarquable de ces expériences, on trouve ceci :

On observa une singulière analogie avec le suc gastrique lorsqu'on distilla de l'eau avec un peu d'acide lactique et de sel marin. Il passa d'abord de l'eau pure, puis un acide qui ne précipitait pas l'argent (l'acide lactique étant, par suite de sa volatilité, entraîné par la vapeur d'eau), et, en dernier lieu, un produit renfermant de l'acide chlorhydrique; le suc gastrique se comporta exactement de la même manière.

Thomson trouva également de l'acide lactique; mais il résulte de ses propres indications que les aliments végétaux n'avaient pas été exclus.

Enfin Lehmann affirme avec une grande assurance qu'il a observé la présence d'acide lactique.

Il traita l'extrait alcoolique du suc gastrique par l'éther et satura l'acide passé dans l'éther par des bases. Le sel magnésien donna, à l'analyse, le nombre d'atomes de l'acide lactique. Les chiens, dont provenait ce suc gastrique, avaient été maintenus à jeun pendant huit à seize heures; ils avaient été nourris avant avec de la viande seulement, et, un quart d'heure avant de les sacrifier, on leur fit manger des os; on pouvait donc admettre qu'il n'y avait pas d'acide lactique provenant de fermentation.

Quelle pouvait être la modification d'acide lactique que Lehmann avait entre les mains? On l'ignore; car ce ne fut qu'un an plus tard qu'on apprit à distinguer l'acide paralactique de la viande de l'acide lactique de fermentation. Cette différence a été établie par W. Heintz (2), mais seulement pour l'acide lactique des matières vomies par une femme dispeptique et non pour le suc exempt d'aliments. Le sel de zinc contenait 18.14 pour 100 d'eau = 3 molécules; c'était donc un sel de l'acide lactique de fermentation.

Parmi les travaux plus récents, il faut encore citer ceux de Bellini, qui méritent attention, parce que la démonstration de l'acide chlorhydrique libre y est faite d'une manière essentiellement différente :

Le suc gastrique d'un lapin, empoisonné avec du cyanure de mercure, donna, après distillation, de l'acide prussique. Comme il n'y avait pas de sulfure d'hydrogène dans l'estomac, et que l'acide lactique ne décompose pas le cyanure de mercure, il faut, dit Bellini, que le suc gastrique ait renfermé de l'acide chlorhydrique.

En résumé, il paraîtrait, d'après tous ces auteurs, qu'il peut exister dans le suc gastrique aussi bien de l'acide chlorhydrique que de l'acide lactique, mais qu'on n'a pas encore déterminé les conditions dans lesquelles l'un ou l'autre de ces acides prédomine ou existe seul. On incline, il est vrai, vers l'hypothèse, adoptée aussi dans les livres d'enseignement, que dans le suc gastrique pur, c'est-à-dire celui de l'estomac à jeun, c'est surtout l'acide chlorhydrique qui est prédominant; mais cette opinion, conforme aux travaux élégants de Bidder et Schmidt, se heurtent contre les expériences de Lehmann; dans ces expériences, à part des fragments d'os destinés à provoquer l'afflux du suc gastrique, il n'y avait plus, dans l'estomac des chiens, aucun reste d'aliments, et cependant l'existence de l'acide lactique y a été démontrée de la manière la plus évidente.

Il semble donc que, pour pouvoir faire quelque progrès dans la connaissance de l'acide gastrique, il est nécessaire, avant tout, de résoudre les questions suivantes :

1° D'où provient l'acide chlorhydrique, et sa sécrétion est-elle primitive?

2° Se forme-t-il aussi de l'acide lactique, ou ce dernier est-il seul produit directement, et enfin, dans ce dernier cas,

3° L'acide lactique déplace-t-il de l'acide chlorhydrique dans les chlorures?

---

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 1845, p. 49.

(2) *Pharmaceutisch-chemisches Centralblatt*, 1849, p. 651.

Ces questions ont été peu étudiées; Brücke est le seul qui s'en soit occupé (1). Il constata, fait qui n'a pas été poursuivi, que le pancréas d'un poulet nourri pendant quatre jours exclusivement avec de la fibrine, ayant été trituré avec du quartz de lapidaire, et digéré longtemps à la température de la couvée, acquit une réaction acide, bien que la bouillie n'eût montré avant aucune trace d'acidité. La quantité extrêmement petite de l'acide ainsi obtenu ne permit pas à Brücke d'en reconnaître la nature. Dans une autre expérience cependant, se rattachant au même sujet, il a été démontré que les glandes stomacales des pigeons, bouillies avec de l'acide sulfurique étendu, donnent une liqueur qui possède une action de réduction. Comme la décoction aqueuse de la substance même de la glande ne possédait pas une telle réaction, et que dans le suc gastrique il peut se trouver de l'acide lactique, on a présumé que dans les glandes se trouve déposé un corps qui, par l'ébullition avec de l'acide sulfurique, donne du sucre, et qui, par la décomposition spontanée dans la glande à la température de quelque 30 degrés, forme de l'acide lactique.

Mais l'acide ainsi formé ne pouvait être qu'un acide organique, et il n'était guère admissible que l'acide lactique ait décomposé des chlorures métalliques; de plus, on ne peut méconnaître que la quantité d'acide fournie par la digestion de la muqueuse stomacale lavée est beaucoup plus petite que la quantité produite dans l'animal vivant; en conséquence, Brücke considère comme irrationnel de fonder sur ces principes la formation de l'acide gastrique.

Il l'explique par d'autres faits. On a reconnu que, le plus souvent, la face interne de l'estomac seule a une réaction acide, et non la muqueuse dans toute sa substance; car, immédiatement après la mort, les glandes, séparées avec précaution de la couche musculaire, au moyen de ciseaux convenablement recourbés, ont une réaction neutre ou très-faiblement acide. Brücke se voit donc forcé d'attribuer à l'acide une *tendance* vers la face interne de la muqueuse. « Si l'on obéit, dit-il, à la nécessité inévitable d'introduire dans le problème une quantité inconnue, les principales difficultés se trouvent écartées. On conçoit alors que la réaction acide peut être limitée à la face interne des glandes, et que les glandes, écrasées immédiatement après la mort, peuvent être neutres ou très-peu acides.....

« La présence de HCl, ajoute-t-il, cesse alors aussi d'être une difficulté; car, du moment qu'on admet l'action de forces qui poussent l'acide d'un côté et les bases de l'autre, la formation de HCl, à l'aide des chlorures métalliques de l'estomac, se conçoit facilement. »

Brücke se trouva ainsi amené à l'hypothèse d'une *formation d'acide par voie d'électrolyse*, comme on le voit par le passage suivant : « Quand on considère le rapport si étroit qui existe entre les phénomènes électriques et ceux de la décomposition chimique, peut-on trouver si invraisemblable qu'une partie du système nerveux des glaudes de la présure ait le pouvoir de diriger les acides vers leur face interne et les bases vers la partie opposée? »

Relation entre la réaction de l'urine et l'activité de la muqueuse stomacale.

L'hypothèse précédente n'a pas été très-favorablement accueillie. Gorup-Besanez, dans son Traité, dit qu'elle ne repose sur aucun fait; la décomposition de sels par l'action nerveuse manque absolument de preuves. Mais si, faisant abstraction de ce mode de décomposition, on ne considère que la question de savoir s'il y a dans l'organisme des indices que des chlorures sont dissociés en acide chlorhydrique d'un côté et en bases de l'autre, on trouvera des faits qui tendent à le prouver. Bence Jones (2) dit avoir reconnu que la réaction acide de l'urine était la plus forte peu de temps avant le repas, et la plus faible trois heures après le déjeuner et cinq ou six heures après le dîner, moment où elle était à son minimum; de sorte que l'urine est la moins acide ou la moins alcaline au moment précisément où beauboup de suc acide a été dépensé pour la digestion. Les expériences, au contraire, qu'a faites

(1) Étude sur la digestion. — *Comptes-rendus de l'Académie de Vienne*, classe XXXVI, p. 1.

(2) *Chemical Gazette*, 1849.

ou fait faire sur ce sujet Jules Vogel, ont donné des résultats tout à fait opposés à ceux de Bence Jones; car, chez quatre individus examinés, la plus grande quantité d'acide s'était séparée pendant la nuit; mais il était plus abondant dans l'après-midi que dans la matinée. Plus tard, Roberts rétablissait de nouveau les données de Bence Jones; de sorte qu'en somme il n'y a rien de décisif sur la matière.

Des observations incontestables de cette nature, rattachées à la séparation du suc gastrique, me parurent donc d'une certaine importance, surtout au point de vue d'une base rationnelle pour la formation, dans le suc gastrique, d'un acide libre par voie électrolytique, c'est-à-dire *par dissociation de sels neutres.*

En effet, si l'équivalent de soude du sel marin décomposé dans les glandes est dirigé vers la face interne de l'estomac, par suite vers l'extérieur, et que, entraîné probablement par les veines, il parvient dans le courant circulatoire, il est bien naturel de penser que l'alcali qui se trouve amené en excès est éloigné de nouveau par la voie la plus convenable, celle de la grande surface osmotique des nerfs. C'est par cette voie que le sang, grâce à sa propriété merveilleuse de maintenir et de rétablir sans cesse sa composition, élimine tout élément étranger, pourvu qu'il soit facilement soluble et diffusible. Cette direction de l'observation est d'autant plus accessible à l'expérience qu'on n'est pas réduit à la seule production de suc gastrique acide après le repas, car on peut aussi en occasionner la formation dans l'animal par des excitants mécaniques ou chimiques, dans des circonstances beaucoup plus simples, et étudier des coïncidences éventuelles dans les altérations du degré d'acidité de l'urine.

On ne saurait se le dissimuler, l'expérience ne donne ici de résultat positif que dans le cas où l'augmentation d'alcali dans l'urine est réellement synchronique; dans le cas contraire, il reste toujours l'objection que l'alcali a peut-être pris un autre chemin, celui de la bile, de la mucosité salivaire de l'abdomen, etc. Mais, dans tous les cas, il faut toujours que l'équivalent de l'acide chlorhydrique consommé dans le suc gastrique se montre en un endroit quelconque : telle est la conséquence nécessaire de l'hypothèse qui fait provenir l'acide de la *dissociation des chlorures neutres.*

Un second mode de formation de l'acide gastrique pourrait, théoriquement, être celui-ci : *il ne se formerait d'abord qu'un acide organique*, soit de l'acide lactique, que l'on pourrait supposer produit par un hydrate de charbon, et *cet acide* mettrait en liberté de l'acide chlorhydrique; dans ce cas, il n'y aurait pas en même temps formation d'alcali, et, par suite, pas de diminution d'acide dans l'urine.

Les deux modes de formation d'acide qu'on vient de mentionner sont essentiellement différents. Dans le premier, l'acide est simplement séparé, et se montre dans l'intérieur de l'estomac, pendant que l'équivalent de neutralisation apparaît sur un autre point; dans le second, l'acide est produit directement par une molécule organique qui ne renferme pas d'acide.

Dans le premier cas, le pouvoir de saturation de l'*ensemble* des sucs reste le même; dans le second cas, leur réaction devient acide.

Après avoir présenté ces remarques, je passe aux expériences relatives au rapport entre la réaction de l'urine et la production de suc gastrique. Elles montreront en même temps que je n'avais point de motif de soumettre au même examen les autres sécrétions.

Si l'on suit exactement les travaux de Bence Jones, et que l'on répète ses essais, on peut facilement trouver des urines qui, dans les premières heures de l'après-midi, non-seulement ne sont pas acides, mais qui sont fortement alcalines et bleuissent la teinture de tournesol rouge comme une lessive. J'ai dosé de telles urines, et je l'ai fait plusieurs fois, afin de m'assurer que ce résultat n'était pas dû à des influences extérieures non remarquées, à des troubles non aperçus par le sentiment général.

Dans cette détermination d'acide, comme dans toutes celles qui suivirent, on se servit, pour titrage, d'un acide oxalique et d'une solution de soude correspondante, tels que les conseillent Neubauer et Vogel : 10 grammes d'acide oxalique cristallisé par litre (1).

(1) Je saisis cette occasion pour réhabiliter la méthode de dosage d'acide dans l'urine, si toutefois il en est besoin. Soxhlet (dans sa dissertation; aussi dans le *Journal für praktische Chemie,* VI, p. 27), au sujet de ses recherches sur la réaction amphotérique, a rejeté ce mode de dosage de l'acide et de l'alcali dans

Ainsi, par exemple, on employa pour la neutralisation, par 50 centimètres cubes d'urine :

	Chez M...	Chez D...	Chez M...
Avant de dîner....	4^{cc}.4 d'alcali................	5^{cc}.2 d'alcali..	7^{cc}. d'alcali.
Deux heures après.	Neutre......................	presque neutre.	dans le courant de l'après-midi. 12 centimètres cubes d'acide.
Trois heures après.	12 centimètres cubes d'acide.	9^{cc}.2 d'acide..	

On peut donc, chez certains individus, constater une alcalinité remarquable, si on leur fait rendre l'urine à des moments convenables. Cette alcalinité paraît être à son maximum à la troisième heure après le repas, mais elle durait jusqu'à sept heures du soir lorsque l'individu avait mangé à midi. Mais ce phénomène n'est pas constant; et j'ai observé des cas où, après le repas, la quantité d'acide était restée la même et avait même augmenté.

Pour neutraliser 50 centimètres cubes d'urine, on employa :

	Chez A...	Chez B...	Chez P...
Avant le repas.............	2^{cc}.4 d'alcali.	7^{cc}.2 d'alcali.	2^{cc}.5 d'alcali.
Deux heures après le repas.	4^{cc}.1 —	8^{cc}.5 —	7^{cc}.0 —
Trois heures après le repas.	8^{cc}.0 —	7^{cc}.5 —	1^{cc}.7 —

La différence entre les données observées jusqu'à présent s'explique donc *par la nature particulière et spécifique* de chaque individu. Car elle ne provient pas de la diversité de la nourriture, qui, indifféremment, peut être en majeure partie ou en totalité animale ou végétale. Dans le cas d'une nourriture végétale, on pourrait être porté à croire que ce sont les sels des acides végétaux, transformés en carbonates par la combustion, qui sont la cause principale de cette alcalinité. Mais chez les individus dont l'urine de digestion est très-alcaline, elle l'est aussi avec une nourriture purement animale.

J'ai préparé une expérience de ce genre dans laquelle on dosait l'urine à des intervalles de une ou deux heures, depuis dix heures jusqu'à cinq. Le repas, pris à une heure, se composait d'un bouillon clair, d'œufs et de viande rôtie (sans pain ni vin).

Dix heures matin.....	Employé pour la neutralisation de 50 centimètres cubes d'urine 5^{cc}.4 d'alcali.
Midi.................	Employé pour la neutralisation de 50 centimètres cubes d'urine 3 centimètres cubes d'alcali.
Une heure après-midi.	Employé pour la neutralisation de 50 centimètres cubes d'urine 3^{cc}.4 d'alcali.

Dîner.

Trois heures après-midi..	Employé pour la neutralisation	de 50	centimètres cubes d'urine	3^{cc}.4 d'acide.
Quatre heures après-midi.	Employé —	de 50	—	2^{cc}.8 —
Cinq heures après-midi...	Employé —	de 50	—	2^{cc}.4 —

Un cas de clinique intéressant, et se rattachant à ce sujet, a été communiqué par Quincke, de Berne, à un journal peu connu (1); j'en ai connaissance maintenant, mais c'est après avoir, un an auparavant, fait une conférence sur les expériences qui vont suivre dans la Société des médecins et naturalistes d'Insbruck.

Dans le cas de Quincke, il s'agit d'une malade qui avait un ulcère à l'estomac et une forte dilatation de cet organe. Pour alléger l'état de la patiente, on lui soutira chaque après-midi le suc gastrique fortement acide. La nourriture consistait en bouillon, œufs et vin; l'urine était très-alcaline. L'auteur attribue cette alcalinité à l'évacuation de l'acide formé dans l'estomac et à l'alcali mis en liberté, explication à laquelle nous adhérons complétement.

---

l'urine; il a même déclaré inexécutable la description qu'en a donnée Neubauer dans son analyse de l'urine. Cependant si l'on procède avec soin, on arrive déjà, d'après ces indications, à un point que l'on peut considérer comme neutre; on trouve notamment qu'il est toujours bon d'essayer à la fois avec un papier rouge et avec un papier bleu. On submerge les deux bandes à moitié et on les colle contre la paroi intérieure du verre. Le papier rouge devient rouge violet, le bleu devient violet, et les deux nuances se rapprochent de plus en plus l'une de l'autre. Seulement on n'arrive à la même précision qu'avec les solutions sans phosphates.

(1) *Correspondenzblatt für schweizerische Aerzte, IV Jahrgang.* N. 1, 1874.

Les expériences sur l'alcalinité de l'urine de digestion, chez l'homme, étant défectueuses, — je l'ai montré dans ce qui précède, — et les circonstances de la digestion d'un repas étant fort compliquées, j'ai cherché à obtenir des résultats plus simples en étudiant la digestion chez les animaux. Les nombreux excitants mécaniques (sondes, fragments d'os) et chimiques, à l'aide desquels on peut provoquer un afflux de suc gastrique, permettent, en outre, d'écarter l'influence des éléments alimentaires. S'il y a formation d'acide par dissociation, et si, chez l'homme, l'explication des phénomènes cités plus haut est exacte, à chaque excitation qui dirige du suc suffisamment acide dans la cavité stomacale, l'alcali doit, dans la même mesure, se montrer dans l'urine. Il ne reste plus alors qu'une seule difficulté à vaincre. Si le suc acide aqueux se trouvait sans emploi dans l'estomac vide, il pourrait être absorbé de nouveau, s'unir à l'alcali et compenser l'effet que l'on attendait. Il faut donc trouver un moyen pour fixer l'acide et l'empêcher d'être résorbé. Certains corps paraissent propres à réaliser ce but; il faut, pour cela, qu'ils soient inoffensifs, insolubles autant que possible et forment avec l'acide chlorhydrique des composés neutres. Ces conditions se rencontrent dans le carbonate de chaux, le carbonate de magnésie, la poudre d'os, l'hydroxyde de fer et l'aluminium, etc.

La marche suivie dans l'exécution des expériences a été la suivante : Les animaux, des chiens de taille moyenne, après avoir jeûné pendant au moins vingt heures avant l'expérience, furent cathétérisés et leur urine titrée. Puis, au moyen d'une sonde œsophagienne, on introduisit dans l'estomac un excitant pour provoquer du suc et une des substances précédentes pour neutraliser l'acide. Mais comme la sonde introduite produit déjà par elle-même une excitation mécanique, on a négligé d'employer un excitant spécial et on a versé seulement dans l'estomac du carbonate de chaux en suspension dans l'eau. Après ces injections, on recueillit constamment l'urine toutes les heures.

Des vingt-quatre expériences qui ont été exécutées en des temps différents, nous ne citerons ici que les suivantes. Elles ont fourni ce résultat certain que, après les sondages dont nous venons de parler, l'urine devenait *plus alcaline*, et cela sans distinction si, avant, elle avait été acide, neutre ou déjà un peu alcaline.

I. — *Chienne, vingt-deux heures de jeûne. Essai avec* $CaCo^3$. 21 *janvier* 1873.

$10^h.50$	Vessie vidée. Urine acide; employé pour 20 centimètres cubes $1^{cc}.1$ d'alcali.
$11^h.0$	Injection dans l'estomac, par la sonde, de $CaCo^3$ suspendu dans l'eau.
$11^h.20$	Émission d'environ 1 centimètre cube d'urine très-alcaline.
$12^h.0$	Urine émise fortement alcaline, en quantité de $16^{cc}.5$. Employé pour la neutralisation $3^{cc}.8$ d'acide.
$12^h.40$	11 centimètres cubes d'urine faiblement alcaline. Employé pour la neutralisation $0^{cc}.3$ d'acide.

II. — *Chienne. Essai avec la farine d'os.* 22 *janvier* 1873.

$10^h.30$	Cathétérisation. 30 centimètres cubes d'urine. Employé pour la neutralisation $3^{cc}.7$ d'alcali.
$10^h.40$	Injection dans l'estomac, par la sonde, de 4 à 5 grammes de farine d'os suspendue dans l'eau.
$11^h.0$	Émission de $2^{cc}.5$ d'urine alcaline. Employé pour la neutralisation $0^{cc}.3$ d'acide.
$12^h.0$	Émission de 21 centimètres cubes d'urine alcaline. Employé pour la neutralisation $0^{cc}.5$ d'acide.
$1^h.$	20 centimètres cubes d'urine acide. Employé pour la neutralisation $0^{cc}.6$ d'alcali.

III. — *Chienne. Essai avec du phosphate de calcium* $Ca^3\ (PhO^4)^2$ *gélatineux fraîchement précipité.* 23 *janvier* 1873.

$10^h.3$	Vessie vidée. 50 centimètres cubes d'urine acide. Employé $10^{cc}.0$ d'alcali.
$10^h.12$	Injection d'environ 2 grammes de phosphate de calcium.
$11^h.0$	Émission d'urine, 7 centimètres cubes, alcaline. Employé pour la neutralisation $1^{cc}.2$ d'acide.
$12^h.0$	Émission d'urine, 28 centimètres cubes, à peine acide. Employé pour la neutralisation $0^{cc}.6$ d'alcali.

IV. — *Chienne. Essai avec l'oxhydrate de fer.* 25 *janvier* 1873.

$10^h.15$ Vessie vidée. Employé pour la neutralisation de 50 centimètres cubes d'urine, $6^{cc}.6$ d'alcali.

$10^h.20$ Injection d'oxhydrate de fer en suspension dans l'eau.

$12^h.0$ Émission d'urine, 34 centimètres cubes, acide. Employé pour la neutralisation $1^{cc}.5$ d'alcali.

$2^h.0$ Émission d'urine, 15 centimètres cubes, acide. Employé pour la neutralisation $1^{cc}.6$ d'alcali.

V. — *Chienne. Essai avec* $CaCo^3$. 27 *janvier* 1873.

$9^h.0$ Vessie vidée. Employé pour la neutralisation de 45 centimètres cubes d'urine, $6^{cc}.3$ d'alcali.

$9^h.40$ 5 centimètres cubes d'urine. Employé pour la neutralisation $0^{cc}.4$ d'alcali.

$10^h.0$ Injection de $CaCo^3$ avec un peu d'eau.

$11^h.0$ 15 centimètres cubes d'urine faiblement alcaline. Employé pour la neutralisation $0^{cc}.3$ d'acide.

$12^h.0$ L'urine est de nouveau légèrement acide.

VI. — *Chienne. Essai avec de l'eau pure, puis avec du poivre et du* $CaCo^3$. 30 *janvier* 1873.

$10^h.45$ Évacuation de la vessie. Employé pour la neutralisation de 50 centimètres cubes d'urine, $4^{cc}.5$ d'alcali.

$10^h.50$ Injection d'eau par la sonde.

$11^h.45$ Émission de $14^{cc}.5$ d'urine. Employé pour la neutralisation $0^{cc}.3$ d'alcali.

$12^h.0$ Injection d'un peu de poivre et de $CaCo^3$ avec de l'eau.

$1^h.30$ Émission de $8^{cc}.5$ d'urine alcaline. Employé pour la neutralisation $1^{cc}.1$ d'acide.

$3^h.20$ Émission de 17 centimètres cubes d'urine acide. Employé pour la neutralisation $0^{cc}.2$ d'alcali.

VII. — *Essai avec* $CaCo^3$

Heure.	Quantité d'urine.	Réaction.	Employé pour la neutralisation.	Remarque.
$10^h.30$	24^{cc}..	A peine alcaline..	$0^{cc}.4$ d'acide.	
$10^h.35$	—	—	—	Injection d'environ 4 grammes de $CaCo^3$ avec un peu d'eau.
$11^h.25$	11^{cc}..	Fortement alcaline.	$2^{cc}.7$ d'acide.	
$1^h.45$	$11^{cc}.5$	Alcaline.	$0^{cc}.8$ —	
$3^h.0$	$2^{cc}.6$	Alcaline.	L'expérience est interrompue.	

VIII. — *Chienne. Essai avec l'hydrate d'alumine.* 2 *mars* 1873.

Heure.	Quantité d'urine.	Réaction.	Employé pour la neutralisation.	Remarque.
$9^h.0$	$40^{cc}.0$	Acide.........	$6^{cc}.0$ d'alcali.	
$^h.15$	—	—	—	Injection d'hydrate d'alumine. avec du poivre.
$10^h.15$	$10^{cc}.5$	Alcaline........	$0^{cc}.5$ d'acide.	
$11^h.25$	$45^{cc}.0$	Presque neutre.	$0^{cc}.5$ d'alcali.	

IX. — *Chienne. Essai avec des os.* 15 *juillet* 1873.

$9^h.45$ Émisssion de 59 centimètres cubes d'urine à peine alcaline. Employé pour la neutralisation de 24 centimètres cubes, $0^{cc}.6$ d'acide.

$9^h.50$ On donne à l'animal des os poreux bouillis, humectés d'un peu d'extrait de viande américain. Il les dévore.

$10^h.40$ Émission de 12 centimètres cubes d'urine alcaline. Employé pour la neutralisation $2^{cc}.7$ d'acide.

$11^h.45$ Émission de $4^{cc}.5$ d'urine fortement alcaline. Employé pour la neutralisation $3^{cc}.2$ d'acide.

$2^h.0$ Émission de 7 centimètres cubes d'urine alcaline. Employé pour la neutralisation, $1^{cc}.7$ d'acide.

$3^h.40$ Émission de 4 centimètres cubes d'urine légèrement acide. Employé pour la neutralisation $0^{cc}.4$ d'alcali.

X. — *Essai avec* $CaCo^3$ *et du poivre.* 20 *juillet* 1873.

10h.5	Émission d'urine. Employé pour la neutralisation de 24 centimètres cubes, 4cc.5 d'alcali.
10h.20	Injection dans l'estomac de $CaCo^3$ avec un peu d'eau et un peu de poivre.
11h.20	Émission de 3 centimètres cubes d'urine alcaline. Employé pour la neutralisation 0cc.3 d'acide.
1h.0	A partir de ce moment, l'urine redevient acide.

XI. — *Chienne avec une fistule de l'estomac. Essai avec des fragments d'os.* 6 *décembre.* 1873.

9h.45	Émission de 12 centimètres cubes d'urine acide. Employé pour la neutralisation 0cc.8 d'alcali.
9h.50	On présente à l'animal des morceaux d'os poreux, écrasés et humectés de très-peu d'extrait de viande; mais comme ils étaient dédaignés, on les introduisit dix minutes plus tard par la fistule.
11h.0	Le contenu de l'estomac, retiré et séparé des fragments d'os à travers la fistule, est acide et exige pour sa neutralisation 2cc.2 d'alcali.
11h.30	Émission de 13 centimètres cubes d'urine alcaline.
3h.0	26 centimètres cubes d'urine alcaline neutralisée par 6 centimètres cubes d'acide.

A toutes les expériences précédentes, on pourrait faire cette objection, toute spécieuse, il est vrai, que ce n'est pas la neutralisation de l'acide qui rend l'urine alcaline, mais que cet effet est produit par les nerfs influencés dans ce sens par la plupart des sels de chaux introduits dans l'estomac. C'est pourquoi j'ai employé un chien fistuleux, ce qui m'a permis de vérifier l'expérience sans introduction d'aucun sel et par le seul *enlèvement* mécanique du suc acide.

Comme du suc gastrique acide se produit déjà en très-grande abondance par le contact de la muqueuse avec un excitant normal, je n'ai pas cru nécessaire d'employer pour cela les petites éponges que l'on introduit ordinairement dans l'estomac et que l'on exprime après les y avoir laissé séjourner pendant quelques instants; cette opération peut facilement provoquer des mouvements de vomissement qui, ainsi que l'indique Ludwig, occasionnent des troubles dans la sécrétion. Pour cette expérience et pour plusieurs autres, je me suis procuré du suc gastrique de chien fistuleux, dans les conditions les plus normales et sans aucune opération qui aurait pu incommoder l'animal. Voici mon procédé : On fait monter, par le fabricant d'instruments, un petit ballonde caoutchouc, de la capacité de 1 $^1/_2$ à 3 onces, d'un tube de laiton recouvert aussi de caoutchouc, d'une longueur de 3 à 5 centimètres et d'un calibre tel qu'il puisse s'adapter exactement dans la canule de la fistule. On a ainsi un vase de la forme d'une petite cornue de verre qui ne peut se briser et avec lequel l'animal peut se promener. Après lui avoir fixé le petit appareil, on donna au chien quelques petits morceaux de bœuf qui ont été bouillis plusieurs fois et on le laissa libre dans la chambre.

Le suc, sécrété dans ces circonstances, les plus normales possibles, se rend immédiatement dans le petit ballon de caoutchouc et n'agit pas longtemps sur les morceaux de viande qui sont retenus par le col plus étroit. Au bout d'un quart d'heure ou d'une demi-heure, on ôte le ballon et laisse écouler le liquide (1).

XII. — *Chienne avec une fistule à l'estomac. Enlèvement mécanique du suc gastrique.* 7 *février* 1874.

10h.0	Évacuation de la vessie. 6 centimètres cubes d'urine acide. Neutralisation par 1cc.7 d'alcali. L'estomac est ensuite nettoyé avec le ballon; puis cet appareil est posé et deux petits morceaux de viande bouillie sont donnés à l'animal.
11h.0	Émission d'environ 3 centimètres cubes d'urine à peine acide, neutralisée par 4 gouttes d'alcali. En même temps le petit ballon est retiré; il contient beaucoup de suc gastrique et quelques fibres musculaires déchirées.
12h.0	2cc.5 d'urine fortement alcaline. Neutralisation par 1cc.6 d'acide. Il y a de nouveau un peu de suc gastrique dans le ballonnet. La fistule est refermée.
3h.0	6 centimètres cubes d'urine, qui à partir de ce moment est presque neutre.

(1) Ce petit appareil est encore très-utile, sous un autre rapport, dans certaines expériences sur l'estomac des chiens fistuleux. Veut-on, par exemple, rendre l'estomac libre de tout résidu alimentaire et de mucosités, comme dans le cas où, pour l'analyse chimique, on a besoin de suc gastrique pur, on remplit le

Une autre objection que j'ai voulu prévenir est celle-ci : Comme les expériences précédentes ont été exécutées, pour la plupart, aux mêmes heures de la matinée, on pourrait dire qu'à ces moments de la journée les chiens sécrètent aussi, sans influence extérieure, une urine alcaline ou peu acide.

On recueillit donc et on dosa l'urine, comme précédemment, aux heures habituelles des expériences, et en dehors de celles-ci, sans rien introduire dans l'estomac. Il se montra que, dans ces conditions, l'urine reste acide; après les repas, cependant, l'urine devenait fortement alcaline. Citons encore cette expérience de la série :

XIII. — *Sans sondage, puis nourriture naturelle.*

9h.0	45 centimètres cubes d'urine acide, neutralisée par 6 centimètres cubes d'alcali, donc pour 10 centimètres cubes, 1cc.3 d'alcali.
10h.10	29cc.5 d'urine acide, neutralisée par 4 centimètres cubes d'alcali, donc pour 10 centimètres cubes, 1cc.3 d'alcali.
11h.0	4 centimètres cubes d'urine acide neutralisée par 0cc.4 d'alcali, donc pour 10 centimètres cubes, 1 centimètre cube d'alcali.
12h.0	6cc.5 d'urine acide neutralisée par 0cc.75 d'alcali, donc pour 10 centimètres cubes, 1cc.1 d'alcali.
2h.0	20 centimètres cubes d'urine acide neutralisée par 2cc.1 d'alcali, donc pour 10 centimètres cubes, 1 centimètre cube d'alcali.
2h.15	Nourriture avec de la viande et du pain.
3h.15	15cc.5 d'urine fortement alcaline. Neutralisation par 10cc.3 d'acide.
4h.15	37cc.5 d'urine alcaline. Neutralisation par 8cc.9 d'acide.

A ces expériences sur des chiens, je peux encore en ajouter une qui a été faite sur l'homme.

XIV. — *Homme. Essai avec* $CaCo^3$,

6h.30	Émission d'urine dont	24	centimètres cubes	sont neutralisés	par 6cc.6 d'alcali.
7h.45	—	24	—	—	par 5cc.0 d'alcali.
9h.45	—	24	—	—	par 3cc.4 —
9h.50	3 grammes $CaCo^3$ avec un peu d'eau sont pris par le sujet.				
10h.20	Émission d'urine dont	24	centimètres cubes	sont neutralisés	par 2cc.1 d'alcali.
10h.50	—	24	—	—	par 0cc.6 —
11h.20	—	24	—	—	par 0cc.5 —
12h.40	—	24	—	—	par 3cc.0 —

Dans ce cas, il est vrai, il n'y avait pas de réaction alcaline dans l'urine, mais l'acide diminuait beaucoup, et, une heure et demie après la prise du carbonate, il n'y avait dans l'urine que le $^1/_{15}$ de l'acide de l'urine du matin, et ce minimum n'a plus été dépassé.

Ces expériences montrent toutes le même fait : c'est que l'application, dans l'intérieur de l'estomac, d'un excitant avec un corps réducteur d'acide ou même l'introduction d'un tel corps seul, ont pour suite une diminution d'acide dans l'urine émise quelque temps après.

Si l'on veut aller plus loin, on peut, au moyen des nombres précédents, calculer approximativement l'accroissement de la base que reçoit successivement l'urine. De plus, si l'on suppose une formatien de base, par la dissociation du sel marin, la quantité de cette base doit être équivalente à la quantité d'acide disponible dans l'estomac; les expériences précédentes fournissent donc aussi le moyen de mesurer la quantité de suc gastrique sécrétée dans un mode d'action déterminé des glandes stomacales.

Comme exemple, on pourrait, dans l'expérience III, faire ce calcul de la manière suivante, en admettant que, si on n'avait pas pénétré dans l'estomac, l'acidité de l'urine, chez l'animal à jeun, serait restée la même.

---

petit ballon avec de l'eau tiède, on l'adapte à la fistule et, par compression, on introduit l'eau dans l'estomac. Lorsqu'on cesse de le comprimer, le ballon se dilate et aspire de nouveau l'eau de l'estomac ; de sorte qu'il suffit de continuer ces compressions, en changeant l'eau, bien entendu, pour nettoyer l'estomac de l'animal aussi facilement qu'un verre. Dès la seconde aspiration, l'eau ordinairement sort claire du ballon.

Au commencement de l'expérience, l'urine exigea, pour la neutralisation, 10 centimètres cubes d'alcali par 50 centimètres cubes ou pour $7^{cc}.1,4$ d'alcali. Après la première heure, il y a évacuation de 7 centimètres cubes d'urine alcaline, et exigeant, pour la neutralisation, $1^{cc}.2$ d'acide. Il s'est donc formé autant d'alcali qu'il en fallait pour rendre l'urine neutre, neutralisation qui exigeait $1^{cc}.4$ d'alcali, plus un excès correspondant à $1^{cc}.2$ d'acide; en tout, cette quantité d'alcali, éliminée dans la première heure, correspond à $2^{cc}.6$ de ma solution (1).

L'urine de la deuxième heure, qui devait renfermer les dernières portions de l'alcali éliminé, vu qu'elle était déjà presque neutre, contenait $4 \times 1,4 + 0,6 = 6^{cc}.2$ d'alcali. La totalité, pour les deux heures, est de $8^{cc}.8$ de solution. Comme la solution correspond à un acide oxalique contenant 10 grammes d'acide par litre, $8^{cc}.8$ contiennent 88 millimètres cubes d'acide oxalique, ce qui correspond à 52 milligrammes d'acide chlorhydrique ou à 52 centimètres cubes d'un acide chlorhydrique à 10 p. 100.

Dans la plupart des expériences précédentes, j'ai été secondé avec une grande compétence par M. le docteur J. Donath.

Décomposition des chlorures par l'acide lactique.

Si l'on se place sur le terrain de la génération électrolytique dont il a été question, ou, comme je l'appellerai d'une manière plus générale, de la formation d'acide gastrique par dissociation de chlorures, les expériences qui précèdent paraîtront satisfaisantes et même dans une mesure assez considérables.

Cependant, en réfléchissant un peu, on trouve qu'il est possible d'imaginer un cas qui diffère beaucoup de ce mode de formation d'acide, et qui, cependant, est d'accord avec les expériences communiquées dans le chapitre précédent.

Figurons-nous que la décomposition du chlorure neutre ne soit pas le premier résultat des actions chimiques qui se passent dans l'estomac, mais que le premier acide formé soit l'acide lactique, qui, d'après les nombreuses démonstrations littéraires qui ont été données et qu'on a citées plus haut, doit se trouver souvent dans l'estomac. L'acide lactique étant un acide fort, on peut supposer aussi qu'il dissocie au moins partiellement les chlorures. On se retrouverait ainsi dans un de ce cas (Lehmann) dans lesquels on a affirmé l'existence, à la fois, d'acide lactique libre et d'acide chlorhydrique libre. Les éléments du suc gastrique devraient alors être les suivants :

$$2\,NaCl + \underbrace{2\,C^3H^6O^3}_{\text{Acide lactique.}} = NaCl + \underbrace{CH^3NaO^3}_{\text{Lactate de sodium.}} + HCl + C^3H^6O^3$$

Bien que, dans ce cas, le pouvoir saturant de l'ensemble des sucs soit devenu plus acide, par suite de la formation d'un acide (acide lactique), et que de l'alcali n'ait été éloigné dans aucune direction, il faut cependant que, par la neutralisation de l'acide gastrique, au moyen de réducteurs d'acide introduits dans l'estomac, il se produise ici le même effet que celui qu'on attribue à l'enlèvement de l'alcali, et qui, en réalité, a été observé.

Poursuivons maintenant le sort des quatre éléments que nous avons supposés :

$$NaCl,\ HCl,\ C^3H^5NaO^3,\ C^3H^6O^3$$

lorsqu'ils sont soumis à l'influence d'un réducteur d'acide, du carbonate de chaux, par exemple. Le sel marin et l'acide chlorhydrique, transformés également en chlorure neutre par la neutralisation, rentreront dans la circulation et seront sans influence sur nos phénomènes. De l'acide lactique, une partie existe déjà à l'état de lactate, et la partie libre est transformée aussi en lactate par les destructeurs d'acide. Mais la portion absorbée de ces lactates sera oxydée et transformée en carbonates dans le courant sanguin, et ceux-ci rendront l'urine *alcaline*.

---

(1) Comme on l'a indiqué plus haut, elle est réglée d'après un acide renfermant 10 grammes d'acide oxalique cristallisé dans 1 litre.

D'après cela, les expériences de notre premier chapitre (1) ne doivent donc pas encore être considérés comme des preuves concluantes d'une formation d'acide par décomposition de sel marin; on peut, au contraire, les assimiler au cas de formation du suc gastrique, d'après lequel tout l'acide libre doit être attribué à l'acide lactique formé en premier lieu.

La partie suivante de mon travail devait nécessairement avoir pour objet de rechercher si une telle formation primitive d'acide lactique est possible dans l'estomac, et ensuite si l'acide lactique libre peut décomposer des chlorures et produire ainsi de l'acide chlorhydrique libre. C'est cette dernière question dont je veux m'occuper d'abord.

On nous accumule, dès notre jeunesse, tant de preuves de la force des acides minéraux et de la faiblesse des acides organiques, de la facilité avec laquelle ils sont chassés, qu'on ne peut, sans le voir prouvé par des expériences, croire qu'un acide tel que l'acide chlorhydrique puisse être déplacé par un acide organique. Il devait en être de même de notre manière d'envisager les actions réciproques des acides du suc gastrique. C'est ainsi que, conformément au Traité de Ludwig (2), on se représente la coexistence de HCl et d'acide lactique, en supposant d'abord qu'il se forme toujours de l'acide chlorhydrique seul et que celui-ci décompose les lactates apportés dans l'estomac par la viande et les pâtes, et met en liberté de l'acide lactique.

Le contraire, c'est-à-dire la décomposition des chlorures par l'acide lactique, n'a jamais été pris sérieusement en considération. Lehmann est le seul qui la mentionne seulement en passant (3). Il a observé notamment que l'acide gastrique du chien, concentré sous la machine pneumatique, donna subitement un dégagement d'acide chlorhydrique lorsque sa consistance devint sirupeuse. Comme le résidu de ses échantillons de suc gastrique contenait de l'acide lactique libre, Lehmann en conclut que l'acide lactique peut décomposer les chlorures. Mais des expériences faites dans cette direction montrèrent que ce n'est qu'à un certain degré de concentration que l'acide lactique chasse HCl, et cela non pas du sel marin, comme le dit Lehmann, mais seulement du chlorure de magnésium et du chlorure de calcium.

Ce fait ne pouvait acquérir aucune importance, d'abord parce qu'il ne saurait être question d'acide lactique à l'état de sirop dans l'estomac vivant, et ensuite parce que le chlorure de calcium n'existe dans le suc gastrique qu'en quantité extrêmement petite. D'après des analyses de Bidder et Schmidt, il n'y a, dans 1 litre de suc gastrique, que 624 milligrammes de chlorure de calcium; le chlorure de magnésium y manque tout à fait, d'après ces auteurs.

La question restait donc tout entière : comment l'acide lactique libre se comporte-t-il avec les chlorures, et en particulier avec le chlorure de sodium, dont il est spécialement question ici? Je crus d'abord qu'il y avait peu d'espoir d'arriver à des résultats positifs. Il fallait, en effet, exclure l'emploi de solutions concentrées et d'une température élevée, afin que les résultats obtenus pussent être applicables aux liquides de l'estomac. Mais ce qui m'arrêtait le plus, c'étaient les difficultés de démontrer la présence d'acide chlorhydrique libre, dans un mélange artificiel, préparé au moyen d'une solution de chlorure et d'acide lactique libre.

J'ai commencé par mélanger un excès d'acide lactique pur (de fermentation), à 10 pour 100, avec une solution pure de sel marin à 5 pour 100; j'ai fait digérer la liqueur dans un petit ballon, à 40 degrés, au bain-marie; puis j'ai fait passer de l'air à travers. L'air était forcé de traverser ensuite un petit appareil de boules remplies de solution étendue de nitrate d'argent. Même après plusieurs heures, on n'obtint pas de quantité visible de chlorure d'argent, Le résultat resta le même, lorsqu'on employa un excès plus grand encore d'acide lactique et qu'on éleva la température de la digestion à 70 et 80 degrés. Dans cette seconde expérience, la liqueur (formée de 10 centimètres cubes d'acide lactique à 10 pour 100 et de 2.5 de solu-

(1) A l'exception de celle où le suc gastrique a été retiré par un moyen mécanique.

(2 *Physiologie*, t. III, p. 357.

(3) *Berichte der Gesellschaft der Wissenschaften.* Leipsig 1847.

tion de sel marin à 5 pour 100) fut distillée et le produit de distillation recueilli en trois portions qui avaient bien toutes une réaction alcaline, mais dont la troisième seule contenait une trace de chlore.

Dans la suite, je me suis convaincu qu'il fallait abandonner ce genre d'expériences; car si, au lieu d'acide lactique, on prenait de l'acide sulfurique étendu, il y avait bien déjà, le plus souvent, des traces d'acide chlorhydrique dans les premiers quelques centimètres cubes; mais lorsque, outre l'acide sulfurique, on ajoutait aussi de l'acide lactique, il se passait bien du temps sans qu'il passât d'acide chlorhydrique à la distillation.

On distilla, par exemple, 5 centimètres cubes de solution NaCl à 5 pour 100 + 3 centimètres cubes d'acide lactique à 10 pour 100 + 3 centimètres cubes d'acide à 1 pour 100.

Les produits de la première et de la deuxième distillation, de 3 centimètres cubes chacune, ne contenaient pas de chlore; le produit de la troisième, 4 centimètres cubes, en contenait une trace. Le résidu, de 1 centimètre cube, resté dans le ballon, renfermait tout l'acide chlorhydrique mis en liberté. L'acide lactique paraît donc pouvoir retenir l'acide chlorhydrique. Je n'ai d'ailleurs pas poursuivi ces faits, parce que, pour mes recherches, ils n'avaient pas d'importance.

J'ai échoué également dans des essais de trouver des métaux qui fussent attaquables par de petites quantités d'acide chlorhydrique et inattaquables par l'acide lactique; je n'ai donc rien pu obtenir par la voie des réactions seules. C'est dans la *diffusion* que j'ai trouvé, au contraire, un moyen excellent pour constater si l'acide lactique décompose des chlorures ou non.

MÉTHODE.

Le procédé qui fut employé était fondé sur cette hypothèse que l'acide chlorhydrique libre a un pouvoir de diffusion très-différent de celui des chlorures et, en particulier, de celui du sel marin, qui, bien que, d'après Graham, il diffuse plus vite que le sucre, le sulfate de magnésie, etc., est cependant dépassé sous ce rapport par l'acide chlorhydrique; car les temps de diffusions égales (d'une couche à l'autre) sont, d'après le même chimiste, pour le sel marin et l'acide chlorhydrique, dans de rapport de 1 à 2.33.

Outre la diffusion proprement dite (migration des couches), on a aussi exécuté des expériences avec le dialyseur de parchemin; mais celles-ci se montrèrent peu propres pour l'étude de cette question.

Comme matière pour les expériences, on s'est servi des chlorures de sodium, potassium et magnésium. L'acide lactique a été préparé avec du lactate de zinc de fermentation plusieurs fois cristallisé et complétement exempt de chlore. Après la décomposition du sel de zinc par l'acide sulfurique, l'acide fut évaporé à consistance sirupeuse, dissous dans l'éther, conformément aux conseils de Wislicenus, séparé, par le filtre, de la petite quantité de sel décomposé, puis l'éther fut chassé par évaporation. Dans les premières expériences, on employa de l'acide lactique à 3 pour 100; l'un et l'autre ne laissaient pas de cendre.

La marche des expériences était la suivante : Dans un cylindre de verre, haut environ de 17 centimères et large de 5^{c}.5, on mit le chlorure pesé, avec quelques grammes d'acide lactique, et par-dessus on versa de l'eau, à l'aide d'un tube effilé en pointe, jusqu'à remplir le cylindre. Le tube de verre communiquait, au moyen d'un tube de caoutchouc, avec un réservoir d'eau placé un peu plus haut, et la pointe fut maintenue contre la paroi du vase et toujours à la hauteur du niveau. Lorsque l'expérience est bien faite, on voit distinctement la couche de solution saline comme un contour bien tranché. Les cylindres, ainsi disposés, étaient abandonnés au repos dans un endroit tranquille, et à une température moyenne, pendant un temps variant de quelques jours à trois semaines. Ensuite on enleva la couche supérieure qui, le plus souvent, formait le tiers du liquide total, au moyen d'un petit siphon; on l'agita et on la partagea en deux portions, l'une pour le dosage du chlore, l'autre pour le dosage du métal. Le tiers moyen du mélange contenu dans le cylindre était, la plupart du temps, rejeté, et le tiers inférieur était analysé de la même manière que la couche superficielle. Si la proportion du chlore et du métal était différente de celle qui correspondait au chlorure pur

employé, il y avait dissociation, c'est-à-dire décomposition par l'acide lactique. L'acide chlorhydrique diffusant 2.3 fois plus vite que le sel marin et que les chlorures des métaux terreux et de potassium, il fallait que, à la fin du temps de diffusion, il se trouvât dans les couches les plus élevées une quantité de chlore supérieure à l'équivalent du métal; dans les couches profondes, au contraire, c'est l'inverse qui devait avoir lieu.

L'analyse des liquides a été faite avec le plus grand soin. Le chlorure d'argent resté sur le filtre était pesé séparément et le poids de l'argent réduit par le calcul. Le dosage des métaux était fait, généralement, en mélangeant la solution mesurée avec un peu d'acide sulfurique, en évaporant au bain-marie, dans un creuset de platine pesé, et en grillant le résidu. Les métaux se présentaient ainsi, le plus souvent, à la pesée à l'état de sulfate; on les pesait une seconde fois, après les avoir humectés d'acide sulfurique et calcinés de nouveau.

Expérience I. — Avec du chlorure de calcium. — Dialyseur. — Durée : cinq heures (1).

Liquide extérieur.

1. 30 centimètres cubes donnèrent 0gr.4406 AgCl + 0gr.0045 Ag = 0gr.1104 chlore.
2. 30 — 0gr.1475 $CaCo^3$ (= 0gr.0590 Ca), après la transformation en sulfate, 0gr.2020 (= 0gr.0594 Ca).

Résultat : L'équivalent de chlore pour 0gr.0594 calcium est = 0gr.1054 chlore.
Chlore trouvé : 0gr.1104.

Liquide intérieur.

1. 30 centimètres cubes donnèrent 1gr.0020 AgCl et 0gr.0170 Ag = 0gr.2534 chlore.
2. 30 — 0gr.3606 $CaCo^3$, et après traitement par du sulfate d'ammoniaque, 0gr.4876 gypse. En moyenne, 0gr.14383 Ca.

Résultat : L'équivalent de chlore pour 0gr.14383 Ca = 0gr.2250 chlore.
Chlore trouvé : 0gr.2534.

Ainsi, dans le liquide extérieur du dialyseur, la quantité de chlore était plus grande que celle qui correspondait au calcium, et, par suite, il y avait de l'acide chlorhydrique libre. L'inverse eut lieu dans le liquide intérieur.

La dissociation des chlorures ressort d'une manière encore beaucoup plus décisive dans toutes les expériences qui suivent et qui sont des diffusions à l'eau, sans membrane.

Expérience II. — Diffusion de couches avec du chlorure de sodium.

L'exécution est la même que celle décrite précédemment. Dans le cylindre sont introduits 2gr.5 NaCl dissous dans 20 centimètres cubes d'acide lactique à 13 pour 100. Durée : deux jours. On n'a analysé que le tiers supérieur.

1. 40 centimètres cubes donnèrent 0gr.0160 AgCl + 0gr.0035 Ag = 0gr.0054 chlore.
2. 40 — 0gr.0054 Na^2So^4 = 0gr.00175 Na.

Résultat : 0gr.00175 Na n'exigent que 0gr.0027 chlore, donc NaCl + Hcl.

Expérience III. — Diffusion de couches avec du chlorure de magnésium.

Après quatre jours, le tiers supérieur **A** a été enlevé et analysé; sur le tiers inférieur on versa de l'eau et, après un repos de six jours, on analysa de nouveau le tiers supérieur **B** ainsi que les portions profondes **C**, en prenant toujours le même volume.

A

1 donna 0gr.0374 AgCl + 0gr.0023 Ag = 0gr.0102 chlore.
2 — 0gr.0054 $MgSo^4$ = 0gr.0011 magnésium.

Résultat : 0gr.0011 de magnésium n'exigent que 0gr.0032 Cl, donc il y a de l'acide chlorhydrique libre.

B

par quantités de 80 centimètres cubes.

1 donna 0gr.0820 AgCl + 0gr.0020 Ag = 0gr.02075 chlore.
2 — 0gr.0182 $MgSo^4$ = 0gr.0036 magnésium.

Résultat : 0gr.0036 Mg exigent 0gr.01065 Cl, donc acide chlorhydrique libre.

---

(1) La solution de chlorure de calcium avec l'acide lactique était placée dans l'intérieur du dialyseur.

C

1 donna $0^{gr}.5065$ AgCl + $0^{gr}.0100$ Ag = $0^{gr}.12840$ chlore.
2 — $0^{gr}.2355$ $MgSo^4$ = $0^{gr}.0471$ magnésium.

Résultat : $0^{gr}.0471$ Mg exigent $0^{gr}.13934$ Cl, donc chlorure de magnésium + lactate de magnésium.

Expérience IV. — Diffusion de couches avec du chlorure de fer. — Durée : sept jours.

On n'analysa que la couche supérieure.

1 donna $0^{gr}.1357$ AgCl + $0^{gr}.0025$ Ag = $0^{gr}.03432$ chlore.
2 — $0^{gr}.0205$ Fe^2O^3 = $0^{gr}.01435$ fer.

Résultat : $0^{gr}.01435$ Fe exigent $0^{gr}.01819$, donc chlorure de fer + acide chlorydrique libre.

Expérience V. — Diffusion de couches avec du chlorure de calcium. — Durée : huit jours.

4 grammes $CaCl^2$ + 20 centimètres cubes d'acide lactique à 13 pour 100.

Le tiers inférieur seul a été analysé.

1 donna $0^{gr}.7943$ AgCl + $0^{gr}.0055$ Ag = $0^{gr}.20169$ chlore.
2 — $0^{gr}.4071$ $CaSo^4$ = $0^{gr}.11973$ calcium.

Résultat : $0^{gr}.11973$ Ca exigent $0^{gr}.21252$ Cl, donc chlorure de calcium + lactate de calcium.

Expérience VI. — Diffusion de couches avec du chlorure de calcium. — Durée : six jours.

3 grammes $CaCl^2$ + 20 centimètres cubes d'acide lactique à 13 pour 100.

A

Les deux tiers supérieurs par quantités de 80 centimètres cubes.

1 donna $0^{gr}.4818$ AgCl + $0^{gr}.0077$ Ag = $0^{gr}.1213$ chlore
2 — $0^{gr}.0560$ de calcium.

Résultat : $0^{gr}.0560$ Ca exigent $0^{gr}.0994$ de chlore, donc chlorure de calcium + acide chlorhydrique.

B

Le tiers inférieur par quantités de 10 centimètres cubes.

1 donna $0^{gr}.7307$ AgCl + 0,0300 Ag = $0^{gr}.19008$ chlore.
2 — $0^{gr}.3874$ $CaSo^4$ = $0^{gr}.11393$ calcium.

Résultat : l'équivalent de chlore pour $0^{gr}.11393$ Ca est $0^{gr}.20223$ Cl, donc chlorure de calcium + lactate de calcium.

Expérience VII. — Diffusion de couches avec du chlorure de sodium. — Durée : sept jours.

2 grammes NaCl + 20 centimètres cubes d'acide lactique à 13 pour 100.

A

Les trois cinquièmes supérieurs du liquide, par quantités de 40 centimètres cubes.

1 donna $0^{gr}.6073$ AgCl + $0^{gr}.0090$ Ag = $0^{gr}.1530$ chlore.
2 — $0^{gr}.2908$ Na^2So^4 = $0^{gr}.0942$ sodium.

Résultat : l'équivalent de chlore pour $0^{gr}.0942$ Na est = $0^{gr}.1454$, donc chlorure de sodium + acide chlorhydrique libre.

B

Les deux cinquièmes inférieurs du liquide par quantités de 10 centimètres cubes.

1 donna $0^{gr}.9593$ AgCl + $0^{gr}.0216$ Ag = $0^{gr}.24415$ chlore.
2 — $0^{gr}.5031$ Na^2So^4 = $0^{gr}.1630$ sodium.

Résultat : l'équivalent de chlore pour $0^{gr}.1630$ Na est = $0^{gr}.2516$ chlore, donc chlorure de sodium + lactate de sodium.

Expérience VIII. — Diffusion de couches avec du chlorure de sodium. — Durée : dix jours.

4 grammes NaCl + 20 centimètres cubes d'acide lactique à 13 pour 100.

A

Moitié supérieure par quantités de 40 centimètres cubes.

1 donna $0^{gr}.4213$ AgCl + $0^{gr}.0062$ Ag = $0^{gr}.10624$ chlore.
2 — $0^{gr}.1962$ Na^2So^4 = $0^{gr}.06355$ sodium.

Résultat : $0^{gr}.06355$ Na n'exigent que $0^{gr}.09808$ de chlore, donc, chlorure de sodium + acide chlorhydrique.

II

Couche inférieure par quantités de 10 centimètres cubes.

1 donna $0^{gr}.9767$ AgCl + $0^{gr}.0270$ Ag = $0^{gr}.25030$ chlore.
2 — $0^{gr}.5118$ Na^2So^4 = $0^{gr}.1658$ sodium.

Résultat : $0^{gr}.1658$ Na exigent $0^{gr}.2559$ de chlore, donc chlorure de sodium + lactate de sodium.

EXPÉRIENCE IX. — DIFFUSION DE COUCHES AVEC DU CHLORURE DE SODIUM. — DURÉE : VINGT JOURS.

Un cylindre haut de 35 centimètres, large de $2^c.5$; 4 grammes NaCl + 18 centimètres cubes d'acide lactique à 13 pour 100.

On analysa seulement la moitié supérieure par quantités de 40 centimètres cubes.

1 donna $0^{gr}.3403$ AgCl + $0^{gr}.0050$ Ag = $0^{gr}.08565$ chlore.
2 — $0^{gr}.1580$ Na^2So^4 = $0^{gr}.0512$ sodium.

Résultat : $0^{gr}.0512$ Na n'exigent que $0^{gr}.0790$ de chlore, donc NaCl + acide chlorhydrique.

Si on résume, en les mettant en regard, tous ces résultats, on obtient le tableau suivant :

NUMÉRO ET GENRE DE L'EXPÉRIENCE	LIQUIDE INTÉRIEUR OU COUCHE SUPÉRIEURE		LIQUIDE INTÉRIEUR OU COUCHE PROFONDE		DURÉE DE L'EXPÉRIENCE
	CHLORURE NEUTRE, EN GRAMMES	EXCÈS DE CHLORE TROUVÉ, EN GRAMMES	CHLORURE NEUTRE, EN GRAMMES	EXCÈS DE MÉTAL TROUVÉ, EN GRAMMES	
I. Dyalise	0.1648 $CaCl^2$	0.0050	0.3961 $CaCl^2$	0.0011 Ca	5 heures.
II. Diffusion de couches.	0.00445 NaCl	0.0027	—	—	2 jours.
III. — —	*a.* 0.0043 $MgCl^2$	0.0070	—	—	4 —
	b. 0.01425 —	0.0101	—	—	6 —
	c. »	—	0.1718 $MgCl^2$	0.0037 Mg	10 —
IV. — —	0.03254 $FeCl^2$	0.0161	—	—	7 —
V. — —	»	—	0.3155 $CaCl^2$	0.0061 Ca	8 —
VI. — —	0.1554 $CaCl^2$	0.0219	0.30317 —	0.00684 —	6 —
VII. — —	0.2396 NaCl.	0.0076	0.4023 —	0.0049 Na	7 —
VIII. — —	0.1616 —	0.0082	0.4125 —	0.0037 —	10 —
IX. — —	0.1302 —	0.00665	—	—	20 —

En jetant un regard sur les nombres précédents, on voit qu'ils prouvent tous ce fait inattendu que, *même en solution étendue et à une température peu élevée, l'acide lactique décompose tous les chlorures qui peuvent se présenter dans l'estomac, avec formation d'acide chlorhydrique libre.* Ces expériences n'ont pas été choisies à dessein; ce sont toutes celles qui ont été faites; il n'y a, par suite, jamais eu d'écart sous ce rapport. La quantité considérable de chlorure décomposé est indiquée, pour chaque cas, par le nombre correspondant.

On comprend que les quantités d'acide chlorhydrique, notées dans le tableau à l'état de chlore, ne sont pas les plus grandes possibles, et que ce serait même un hasard si, dans l'enlèvement des couches, on avait pris précisément les hauteurs les plus favorables. Mais, avec une rigueur suffisante pour mes expériences, il est bien établi que dans un liquide qui, en présence d'acide lactique, renferme des chlorures, il se trouve aussi de l'acide chlorhydrique libre; que ce liquide renferme ainsi principalement ces quatre corps : l'acide chlorhydrique, l'acide lactique, un chlorure et un lactate.

Cela étant, la génération de l'acide chlorhydrique libre dans l'estomac peut s'expliquer d'une manière très-simple, vu qu'il n'y a plus de motif pressant pour supposer le dédoublement physique des chlorures, et même l'alcalinité de l'urine après un afflux de suc gastrique trouvera une explication naturelle dans l'oxydation des lactates alcalins et leur transformation en carbonates. Ajoutons que, si un chimiste aussi autorisé que Lehmann a constamment trouvé, dans le suc gastrique, de l'acide lactique libre ou des lactates, il est permis de con-

sidérer comme possible que l'acide lactique déplace HCl dans les chlorures neutres du suc gastrique, tout au moins cette hypothèse est-elle admissible provisoirement et mérite-t-elle d'être soumise à un examen sérieux.

Je me suis efforcé de trouver quelques expériences qui soient contraires à une telle formation d'acide. Tout ce qu'on peut rencontrer sous ce rapport, ce sont les analyses de suc gastrique de Schmidt, exécutées certainement avec une grande précision et qui font dire à ce chimiste que, dans les échantillons examinés par lui, il y avait plus d'acide chlorhydrique que n'en comportait l'équivalent de l'ensemble des métaux en présence, et ensuite, que le suc gastrique des carnivores à jeûn ne renferme que de l'acide chlorhydrique et pas de trace d'acide lactique ni d'aucun autre acide organique.

Le premier de ces deux faits s'est présenté dans les *couches superficielles* de mes expériences sur la diffusion; la seule chose qu'il serait encore nécessaire d'admettre, c'est que les parois de l'estomac absorbent plus énergiquement les sels que les acides libres.

Le second fait que Schmidt déduit de ses expériences, l'absence complète d'acide lactique et de lactates, ne s'accorde pas avec ce mode de production d'acide chlorhydrique dans l'estomac.

Je reviendrai encore sur ce point, mais avant je vais aborder la question, déjà énoncée plus haut, de savoir s'il se forme de l'acide lactique dans l'estomac.

Fermentation lactique.

La décomposition des chlorures neutres par l'acide lactique ne saurait avoir une signification physiologique que s'il y a formation de cet acide dans le système glandulaire de la muqueuse.

On pouvait trouver une légère indication dans ce sens dans ces expériences, déjà mentionnées, que les follicules gastriques du pigeon, écrasées et digérées pendant quelques instants, rougissent la teinture de tournesol. Mais les quantités d'acide obtenues dans cette circonstance ne sont pas assez considérables pour pouvoir être examinées.

Pour savoir d'abord si la génération d'acide dont est susceptible l'estomac d'un mammifère est assez importante pour qu'il y ait lieu d'étudier la nature de l'acide produit, on fit une série d'expériences de digestion avec la muqueuse stomacale du cochon. On séparait la tunique muqueuse de l'estomac, aussi frais que possible, et on choisit la partie correspondant au cul-de-sac et à la grande courbure, uniquement par cette raison que c'est là le siége principal de la pepsine.

I. — Un morceau de cette membrane, lavé à grandes eaux, fut réduit à l'état de bouillie, puis lavé de nouveau. De petites portions de cette bouillie furent mêlées respectivement à 100 centimètres cubes de solution à 2 pour 100 de glucose, de sucre de lait et de dextrine; une quatrième portion fut ajoutée à 100 centimètres cubes d'eau. Les quatre mélanges furent introduits dans de grandes éprouvettes qu'on plaça dans les trous d'un plongeur surnageant à un bain-marie très-profond; procédé très-commode que j'emprunte à Pachutine (1). La température du bain-marie était de 40° centigrades. Au bout de quatorze heures, tous les liquides digérés avec la bouillie muqueuse étaient acides et demandaient pour la neutralisation de 30 centimètres cubes :

1. La solution de glucose...........	$2^{cc}.4$	de lessive (2).
2. — de sucre de lait.......	$2^{cc}.4$	—
3. — de dextrine...........	$2^{cc}.0$	—
4. L'infusion aqueuse...............	$1^{cc}.0$	—

La quantité d'acide formé augmentait rapidement; quatre à cinq heures plus tard, les

(1) *Archives de Dubois-Raymond*, 1871, p. 305.

(2) Cette lessive correspondait à la solution d'acide oxalique déjà mentionnée.

échantillons furent de nouveau filtrés, additionnés de teinture de tournesol et dosés. Pour la neutralisation de 22 centimètres cubes, on employa :

Pour 1...............	$4^{cc}.5$
— 2...............	$3^{cc}.8$
— 3...............	$4^{cc}.3$
— 4...............	$0^{cc}.7$

Cette expérience nous montre que la muqueuse par elle-même produit de l'acide, mais que cette production devient beaucoup plus considérable en présence d'hydrates de charbon. L'élément générateur paraît s'épuiser après quatorze heures d'activité, peut-être même plus tôt; mais si l'on ajoute un hydrate de charbon, la génération d'acide se prolonge au-delà de ce temps.

Cette manière d'agir de la muqueuse avait toute l'allure d'une action de ferment. Le seul caractère commun à tous les ferments connus, organisés ou amorphes, dont la série est si considérable, c'est que, toutes les autres circonstances restant les mêmes, le phénomène de la fermentation ne se produit plus si la matière contenant le ferment a été soumise *préalablement* à une température élevée.

II. — Dans une muqueuse fraîche d'un estomac de cochon, on découpa un grand nombre de lambeaux qu'on introduisit, par 4, dans 5 cylindres avec 100 centimètres cubes de solution de glucose à 2 pour 100. Les lambeaux des cylindres 4 et 5 avaient été bouillis préalablement pendant quelques instants avec de l'eau, les autres étaient à l'état frais. Tous les cylindres sont placés dans les trous du plongeur sur le bain-marie, où ils séjournent pendant vingt heures à 35 ou 40 degrés centigrades. Les quantités d'acide formé peuvent être appréciées d'après le tableau suivant :

	Exigé pour la neutralisation de 50 centimètres cubes.
1. Lambeau frais et eau....................	$0^{cc}.3$ de lessive.
2. — et glucose................	$2^{cc}.6$ —
3. — et sucre de lait..........	$1^{cc}.8$ —
4. Lambeau cuit et glucose...............	$0^{cc}.4$ —
5. — et sucre de lait..........	$0^{cc}.3$ —

III. — Il est donc impossible de méconnaître que les portions de muqueuse préalablement chauffées ont perdu la plus grande partie de leur pouvoir de former de l'acide; c'est ce qui a encore eu lieu dans les deux expériences suivantes (1) :

1. Muqueuse fraîche et eau............	Digérées pendant dix-sept jours au bain-marie, à 38 ou 40 degrés, puis neutralisées par :	1. $0^{cc}.8$ de lessive.
2. — et sucre de canne.		2. $5^{cc}.2$ —
3. — et sucre de lait....		3. $4^{cc}.6$ —
4. Muqueuse cuite et sucre de canne...		4. $0^{cc}.7$ —
5. — et sucre de lait.....		5. $0^{cc}.3$ —

IV. — Une solution de sucre candi incolore fut mélangée, moitié avec de la muqueuse fraîche (1), et moitié avec de la muqueuse cuite (2), et placé au bain-marie chauffé de 35 à 40 degrés. Au bout de quatorze heures, la neutralisation de 50 centimètres cubes de liquide exigea :

Pour 1..............	$0^{cc}.8$ de lessive.
— 2..............	$5^{cc}.0$ —

Trouble considérable dans le pouvoir fermentatif, mais aussi minimum d'acide pour la muqueuse préalablement chauffée, soit parce que quelques molécules ont échappé à la des-

(1) Dans cette expérience et dans d'autres analogues, on remarquait toujours ce fait qu'après plusieurs heures de digestion, le contenu du cylindre renfermait seulement la muqueuse et de l'eau là où il n'y avait pas de sucre, dégageait une forte odeur de pourri, due sans doute au transport du mouvement fermentatif sur la molécule d'albumine, transport qui n'a pas lieu tant qu'il y a du sucre en disponibilité.

truction, soit que du ferment ait été régénéré. C'est pourquoi on a repris cette expérience avec une température de 110 degrés.

V. — On découpa, dans une muqueuse stomacale fraîche, des lambeaux rectangulaires d'environ 1 centimètre carré 1/2. Une partie en fut enfermée dans un tube de verre et chauffée pendant 10 minutes, à 110 degrés, dans un bain de paraffine. Les autres morceaux sont restés à l'état frais. Pour l'expérience de fermentation, on introduisit dans chaque cylindre 4 morceaux de muqueuse et les solutions respectives. Durée : vingt-deux heures. Température : 40 degrés.

Mélanges.	Lessive pour la neutralisation de volumes égaux.
Muqueuse fraîche et eau	$0^{cc}.2$
— cuite et eau	$0^{cc}.0$
— fraîche et glucose	$1^{cc}.8$
— cuite et glucose	$0^{cc}.9$
— fraîche et sucre de canne	$2^{cc}.7$
— cuite et sucre de canne	$0^{cc}.0$

Dix-sept heures plus tôt, c'est-à-dire cinq heures avant le commencement de l'expérience, 3 et 5 étaient déjà acides, les autres ne l'étaient pas encore ; parmi ces derniers, 6 et 2 ne devinrent pas acides ; dans le mélange 4 seulement, celui de glucose, il se forma de l'acide, mais plus tard. Dans les morceaux de muqueuse soumis à l'action de la chaleur, le ferment avait dû être détruit ; par suite, l'acidité produite doit être attribuée à une régénération de ferment.

Ce fait offre une parfaite analogie avec celui qui a été observé par Pachutine dans la salive (1). Pachutine a trouvé que la salive de l'homme, bouillie et abandonnée ensuite au repos au contact de l'air, recouvre son action diastasique sur l'amidon, dont l'énergie seulement est moindre qu'à l'état normal.

La muqueuse étant une génératrice d'acide si énergique, il ne restait plus qu'à savoir si cette propriété appartient à la membrane seule, ou si son produit de sécrétion normal (suc gastrique et mucus) peut aussi prendre part dans cette action.

VI. — Pour obtenir du suc gastrique, on introduisit, dans la fistule d'un chien à jeun depuis vingt-deux heures, trois petites éponges attachées à des fils ; on les retira après une demi-heure et on les exprima. Le suc était à peine acide, comme cela arrive assez souvent chez des animaux à jeun. On en fit deux portions qui furent, l'une directement, l'autre après avoir été bouillie, mélangées avec une solution de glucose à 2 pour 100 et digérées à 35 degrés pendant quatorze heures. Au bout de ce temps, il n'y avait d'acide formé dans aucun des deux échantillons.

Le suc gastrique se comporta aussi négativement dans des expériences faites avec d'autres sucres, et cela indifféremment, qu'il ait été filtré ou non, chauffé ou froid. De la même manière se comporta aussi du suc fortement acide, recueilli dans le ballonnet de caoutchouc après introduction dans l'estomac de petits morceaux de viande.

VII. — Grâce à la méthode très-pratique inventée par Wittich, de préparer un extrait de pepsine au moyen de la glycérine, on a pu examiner ce produit de l'estomac conservé depuis un an. Sans entrer dans les détails sur les analyses exécutées, nous nous bornerons à dire que tant par la glycérine décantée que par les morceaux de muqueuse affranchis superficiellement de glycérine, il y eut production d'acide ; la quantité seulement en était moindre que par la muqueuse fraîche.

VIII. — D'autres expériences ont été faites dans le but de rechercher si l'eau peut extraire le ferment d'acide dans la muqueuse fraîche, et si, après un lessivage aussi complet que possible, les éléments de cette membrane possèdent encore sa propriété.

(1) *Jahresbericht der Thierchemie*, t. I, p. 307.

On prit la tunique muqueuse de l'estomac d'un cochon, on la réduisit en petits morceaux qu'on tritura avec de la poudre de verre; on mélangea le magma obtenu avec de l'eau et on l'abandonna dans un endroit frais. Au bout de dix-huit heures, on fit passer par un double filtre la liqueur mucilagineuse qui surnageait; elle était presque parfaitement limpide, sa clarté n'était troublée que par une très-légère opalescence. Soumis aux expériences à la température de digestion, cet extrait donna de l'acide.

	Lessive employée pour la neutralisation.
1. Eau et 5 centimètres cubes d'infusion	2 gouttes.
2. Sucre de raisin à 2 pour 100 et 5 centimètres cubes d'infusion	$2^{cc}.1$
3. — de lait 2 pour 100 et 5 centimètres cubes d'infusion	$0^{cc}.8$
4. — de canne 2 pour 100 et 5 centimètres cubes d'infusion	$0^{cc}.2$

Le magma épais et visqueux formé par la muqueuse et la poudre de verre, fut écrasé de nouveau, puis agité avec de l'eau et abandonné au repos pendant vingt-quatre heures. Cette opération fut répétée plusieurs fois (au mois de décembre). Les restes de muqueuse finirent par se transformer en flocons blancs et lâches qui se laissaient facilement débarrasser de la poudre de verre. On les filtra à travers de la toile et on les essaya au point de vue de leur pouvoir de former de l'acide au moyen de solutions d'acide à 2 pour 100. Les détails n'apprirent rien de remarquable; dans tous les échantillons, après une digestion de vingt-quatre heures à 40 degrés, il y eut un peu d'acide formé, mais beaucoup moins qu'avec de la muqueuse fraîche, ce qui est naturel, vu qu'une grande partie de leur pouvoir est passée dans l'infusion.

Nous avons vu précédemment que l'acide lactique forme de l'acide chlorhydrique avec les chlorures. Les expériences citées en dernier lieu montrent que la muqueuse de l'estomac transforme, par fermentation, des hydrates de charbon en un acide que, par anticipation, nous considérons comme étant de l'acide lactique. Mais le sang qui traverse les tuniques de l'estomac ne contient-il pas, lui aussi, des hydrates de charbon? S'il en était ainsi, le cycle des réactions, capables de former de l'acide libre, serait évidemment fermé, et il se trouverait expliqué comment la sécrétion exprimée du pancréas peut déjà contenir de l'acide chlorhydrique.

Le plasma sanguin, en effet, renferme du sucre en quantité, de 0.15 pour 100. Ce sucre peut être considéré comme un élément constitutif normal, d'après les travaux de Cl. Bernard et de Schmidt. Dans son trajet à travers le tissu de la muqueuse stomacale, le sucre pourrait donc former de l'acide qui agirait immédiatement sur les chlorures.

Cette présomption a suggéré quelques expériences, dans lesquelles des morceaux de muqueuse stomacale ont été digérés, à la température animale, dans du sérum dont l'alcalinité avait été dosée. Le sérum était celui du bœuf et aussi frais que possible; la muqueuse était celle du cochon. Pour le reste, la disposition de l'expérience était la même que précédemment. Le sérum avec le tissu muqueux (et sans tissu pour la vérification) furent placés dans des cylindres qu'on porta au bain-marie en les enfonçant dans les trous du plongeur de bois.

IX. — Sérum d'abord gelé, puis réchauffé de nouveau. Peu rouge. Pour la neutralisation de 26 centimètres cubes de sérum frais, on emploie $3^{cc}.2$ d'acide. On en prend alors 3 portions qu'on place dans le bain.

1.	26 centimètres cubes sans mélange.		
2.	26	—	avec un peu de muqueuse fraîche.
3.	26	—	— — bouillie.

Après vingt-quatre heures de digestion, on emploie pour la neutralisation de 20 centimètres cubes :

De 1	$1^{cc}.4$ d'acide.
De 2	$0^{cc}.6$ —
De 3	$0^{cc}.9$ —

La muqueuse avait donc diminué l'alcalinité en produisant de l'acide; la muqueuse cuite l'a diminuée presque au même degré par la génération subséquente du ferment.

X. — Du sérum peu rouge est abandonné pendant vingt heures au froid de décembre. Pour la neutralisation de 26 centimètres cubes sont employés 4^{cc}.3 d'acide oxalique. On fait alors 4 portions et on digère pendant vingt-quatre heures.

	Pour la neutralisation de 20 centimètres cubes on a employé.
1. Sérum pur	3^{cc}.7 d'acide.
2. Sérum avec beaucoup de muqueuse fraîche (1)	1^{cc}.4 —
3. — avec moins de muqueuse	2^{cc}.4 —

Le sérum renferme donc des générateurs d'acide. Le résultat qualitatif reste encore le même, si l'on digère, dans un verre, une égale quantité de muqueuse avec de l'eau seule et si l'on tient compte de l'acide qui se forme dans cette condition. Dans tous les cas, l'acide qui diminue l'alcalinité ne peut être couvert qu'en admettant une génération d'acide par voie de fermentation.

Il est temps maintenant d'aborder de plus près la question de savoir de quelle nature peut être cet acide si facilement formé par des hydrates de charbon, sous l'influence d'une infusion de muqueuse stomacale ou des morceaux de muqueuse mêmes. Les matériaux dont l'acide est formé faisaient déjà présumer que c'était de l'acide lactique. En partant de cette hypothèse, le mode de génération d'acide était facile à établir.

A une solution de sucre on ajouta de la muqueuse de cochon hachée et on fit digérer le mélange à 35 ou 40 degrés; on satura de temps en temps l'acide formé par une lessive de soude étendue, en ayant soin cependant que la réaction n'aille jusqu'à devenir alcaline. Après deux ou quatre jours, on recueillit, on concentra au bain-marie, on acidifia fortement avec de l'acide sulfurique et on agita deux ou trois fois avec de l'éther; on distilla l'extrait, on le mélangea avec de l'eau, puis on filtra pour enlever un léger trouble pouvant provenir d'un peu de graisse et on fit bouillir avec de l'oxyde de zinc.

La solution du sel de zinc, filtrée à chaud, fut concentrée jusqu'à l'état de pellicule saline, puis mélangée avec beaucoup d'alcool; le tout se solidifia alors en une bouillie très-blanche, constituée par du sel façonné en aiguilles; on procéda aussi en faisant cristalliser la solution par parties.

Le sucre de raisin et le sucre de canne se comportent d'une manière identique dans cette circonstance. Nous négligerons ici les détails de ces préparations faites en grand nombre, et nous remarquerons seulement que le rendement en lactate est considérable et qu'on peut, de cette manière, se procurer ce corps en telle quantité qu'on le désirerait.

La masse principale, de beaucoup la plus considérable, est toujours du lactate de zinc ordinaire (de fermentation); les dernières eaux-mères contiennent, en outre, un sel qui est plus soluble et sur lequel je me propose de parler davantage dans une autre occasion. Je vais citer, comme exemples, quelques résultats fournis par l'analyse des sels :

	Le lactate de zinc $(C^3H^5O^3)^2Zn.3H^2O$ exige :	TROUVÉ DANS LA PRÉPARATION avec du sucre de raisin. I		avec du sucre de canne. I	
		I	II	I	II
Eau	18.18	18.10	18.13	17.61	18.27
Oxyde de zinc	26.75	26.42	27.30	27.70	27.09

Action de la muqueuse de l'estomac vivant sur les sucres.

Par l'ensemble des expériences qui précèdent, la question de la formation d'acide chlorhydrique libre dans l'estomac serait tranchée, si on pouvait démontrer que l'acide lactique peut être produit, au moyen d'hydrates de charbon, non-seulement par la muqueuse morte et séparée de l'estomac, mais aussi par la muqueuse de l'estomac vivant. Mais dans les expé-

(1) Hachée et lavée à plusieurs reprises.

riences du chapitre précédent on a trouvé que, chaque fois que l'acide lactique s'était formé en abondance, il s'est produit toute une légion de bactéries, bactéries en bâtonnets, à un ou plusieurs membres, très-analogues à celles que Pasteur et Ad. Mayer représentent comme l'agent de la fermentation lactique.

Il reste donc seulement à savoir si le ferment qui, dans les expériences en question, a produit de l'acide lactique, est un ferment organisé ou amorphe. Dans le premier cas, nous nous trouverions en présence d'un phénomène de fermentation placé sous l'influence de bactéries, et comme on en peut provoquer en ajoutant à une solution de sucre tout autre matière décomposable. Ce n'est que dans le second cas que l'on aurait le mode de réaction, d'après lequel l'acide chlorhydrique de l'estomac doit être attribué à l'acide lactique.

Sous le microscope, un mélange d'une solution sucrée et de muqueuse montre, dans chaque gouttelette, un fourmillement de bactéries qui semblent sautiller; cet aspect indique déjà, avec une grande vraisemblance, que ce n'est pas un ferment amorphe qui, dans la muqueuse, produit l'acide lactique; mais peut-être, à côté du ferment organisé, existe-t-il aussi un ferment soluble amorphe?

Jusqu'à présent nous ne possédons d'autres moyens d'établir cette distinction que ceux qui reposent sur cette expérience que, lorsque le liquide renferme quelques centièmes de matières étrangères (toxiques), les ferments organisés sont tués, par suite perdent leur pouvoir, tandis qu'ils restent intacts dans les dissociations produites par des ferments chimiques solubles.

C'est ainsi que Hoppe-Seyler (1) constate que l'acide phénique, en quantité de 0.5 pour 100 dans un liquide, y empêche l'apparition de champignons et d'infusoires, tandis que le dédoublement des matières albuminoïdes a encore lieu dans une solution contenant 1 pour 100 de cet acide. Des expériences semblables ont été faites par Hoppe-Seyler sur la décomposition de l'urée dans l'urine putréfiée. On mélangea de l'urine pure avec de l'urine en putréfaction, et à des portions de ce mélange on ajouta des quantités de plus en plus grandes d'acide phénique.

Là seulement où la quantité d'acide phénique était nulle, les infusoires étaient nombreux et très-animés; avec 0.5 pour 100 d'acide, on voyait quelques filaments dont le mouvement était douteux. A partir d'une dose de 1 pour 100, on ne trouvait plus d'organismes; mais l'effet du ferment dissous sur la décomposition, l'urée en acide carbonisée et en ammoniaque, se faisait encore sentir dans une solution d'acide phénique de 1 à 1.5 pour 100.

Pachutine a observé des effets analogues exercés sur des ferments organiques (ferment butyrique) par de petites quantités de diverses substances, telles que l'acide arsénieux, la quinine, la morphine, la strychnine, l'acide prussique, etc.; et il se fonda sur ces résultats pour établir que son ferment butyrique n'est pas un ferment soluble.

D'autres expériences, au contraire, faites par Schæffer et R. Bœhm, à Wurzbourg, et appuyées sur des chiffres, démontrèrent que, sur les ferments amorphes, pour le type desquels les auteurs précédents ont choisi la pepsine, l'acide arsénieux est sans action, même à une dose considérable; c'est-à-dire que l'effet de la pepsine s'exerce de la même manière, qu'il y ait ou non de l'arsenic dans le liquide. Même 0gr.04 As^2O^3 sur 34 centimètres cubes de solution ont été trouvés sans action.

Il était donc nécessaire d'étendre ces expériences sur les ferments qui agissent sur la muqueuse dans les solutions sucrées. L'acide phénique et l'acide arsénieux parurent surtout propres à cet effet, parce que c'est avec ces acides qu'ont été exécutées la plupart des expériences connues.

Dans sept cylindres on mit de la solution à 2 pour 100 de sucre de raisin et des quantités égales de muqueuse; dans six d'entre eux on ajouta, en outre, de petites quantités d'acide phénique ou d'acide arsénieux.

Le tableau suivant fait connaître, pour la dose de chacun de ces acides, les quantités de

(1) *Med.-Chem. Untersuch*, t. IV, p. 569.

lessive de soude qu'exige leur neutralisation, par 40 centimètres cubes, après une digestion de vingt heures à 40 degrés :

				Lessive employée (1).
1. Sans addition d'acide				6^{cc}.5
2. Contenant	0.3	pour 100	d'acide phénique	0^{cc}.4
3. —	0.5	—	—	0^{cc}.2
4. —	1.0	—	—	0^{cc}.2
5. —	0.02	—	arsénieux	1^{cc}.8
6. —	0.04	—	—	1^{cc}.2
7. —	0.06	—	—	1^{cc}.2

Ces troubles dans la fermentation, causés par l'acide phénique et l'acide arsénieux, ne sont donc pas favorables à l'hypothèse de l'existence, dans la muqueuse, d'un ferment soluble. Si, dans les expériences précédentes, l'infusion aqueuse et filtrée de la muqueuse produisit aussi de l'acide lactique, cela prouve seulement que les bactéries de fermentation lactique se multiplient aux dépens des substances solubles.

Mais si l'on ne peut prouver de ferment soluble dans la muqueuse, il est probable aussi que cette membrane, à l'état frais, ne peut donner lieu à une fermentation.

Les dispositions suivantes avaient pour but de faire réagir un estomac encore vivant sur des solutions de sucre. A un lapin tué au moment même, on retira rapidement l'estomac, on l'ouvrit, on le vida et on le nettoya avec de l'eau à 37 degrés, puis on l'introduisit dans une solution de sucre très-pauvre (100 centimètres cubes à 2 pour 100) qu'on tenait toute prête. Après trois heures et demie de digestion, le liquide n'était que très-peu acide et fut neutralisé par 9 ou 10 gouttes de la lessive précédemment employée.

On retira l'estomac de la solution, on l'abandonna pendant deux jours, puis on le soumit une seconde fois à la même expérience. L'acide formé dans le même temps a été sensiblement plus abondant et exigeait 2 centimètres cubes de solution.

La formation d'acide lactique n'est donc pas une propriété vitale de l'estomac, car elle est imperceptible dans l'estomac frais et ne devient sensible qu'après l'apparition des bactéries.

Dans les expériences suivantes, j'ai agi encore plus directement sur l'estomac vivant. J'ai voulu voir s'il y aurait une différence notable dans la quantité de magnésie blanche pouvant se dissoudre dans l'estomac d'un chien fistuleux, suivant que l'on n'introduirait dans l'estomac que du lait de magnésie seul ou que, outre ce sel, on y ferait pénérer aussi de la glucose.

Expérience A. — 12 *décembre* 1873.

L'estomac d'un chien fut affranchi du mucus et lavé au moyen du ballon de caoutchouc de la manière indiquée précédemment. Cela fait, on introduisit du lait de magnésie et on boucha la fistule.

Au bout d'une heure, le contenu existant encore dans l'estomac fut retiré, débarrassé du mucus, par décantation à travers de la toile, puis filtré; la liqueur qui passa fut évaporée, son résidu brûlé, et dans la cendre on dosa la magnésie. Son poids, déterminé à l'état de phosphate, était de 0^{gr}.040.

Expérience B. — 13 *décembre* 1873.

Le jour suivant, on procéda exactement de la même manière; seulement, au lait de magnésie versé par la fistule, on ajouta 4 grammes environ de glucose. Au bout d'une heure, on releva le contenu de l'estomac, on le réunit à l'eau de lavage qui a servi à cet effet et on dosa, comme ci-dessus, la magnésie. Le premier comme le second jour, il n'y avait presque pas de chaux dans le liquide. La magnésie qui avait été dissoute pesa cette fois, aussi à l'état de pyrophosphate, 0^{gr}.0420.

(1) Lessive formée d'après un acide oxalique à 10 grammes par litre.

Les deux nombres sont presque égaux, et on ne saurait admettre que, pendant l'heure qu'a duré cette seconde expérience, il y ait eu de l'acide lactique formé en quantité sensible par l'action de la solution de glucose sur la muqueuse de l'estomac.

De ces observations il résulte que, dans les expériences artificielles de digestion, l'acide lactique, formé sous l'influence de la muqueuse stomacale, n'était pas le résultat d'un phénomène de digestion normale, mais probablement l'effet des bactéries qui peuvent se développer en très-grande quantité aux dépens de certains éléments de la muqueuse de l'estomac mort.

Une formation d'acide n'ayant pas lieu dans le sens des réactions dont il a été question, le suc gastrique tout formé des animaux à jeun ne peut pas non plus contenir d'acide lactique; or, des opinions diverses ont été émises à cet égard, et il nous semble utile de les passer rapidement en revue. Parmi les auteurs le plus en question ici, les principaux sont Lehmann d'un côté et C. Schmidt de l'autre. Lehmann a pu obtenir de l'acide lactique dans un estomac qui aurait été libre de tout résidu alimentaire; et, dans plusieurs endroits de ses ouvrages, il parle avec la plus grande assurance d'acide lactique dans l'estomac. Schmidt, au contraire, dont les travaux sont les plus considérales qui aient été faits sur le suc gastrique, n'a pu trouver d'acide lactique et affirme qu'il n'y en existe pas. (1)

Dans l'expérience que nous avons mentionnée au commencement, Schmidt a démontré d'abord, au moyen du nitrate d'argent, qu'il n'y avait pas dans le suc gastrique de quantités d'acide lactique considérables, et que les bases des lactates qui pourraient exister étaient insuffisantes pour neutraliser l'acide chlorhydrique libre (à l'exception d'un cas, celui du mélange de NaCl. et d'acide lactique).

Il a ensuite contesté même la présence de *petites* quantités de cet acide par des expériences moins connues. Il soumit notamment à l'analyse le résidu du suc gastrique desséché et neutralisé par la baryte, et il trouva, déduction faite des bases et acides organiques, 12 à 14 pour 100 Az. Comme les ferments, autant qu'ils ont pu jusqu'à présent être analysés à l'état impur, ne renferment que 15 à 16 pour 100 d'azotate, la quantité d'acides organiques sans azote, par suite aussi d'acide lactique, s'il en existe, doit être tout à fait insignifiante.

J'ai repris moi-même l'expérience de Schmidt avec le nitrate d'argent, mais plutôt pour ma satisfaction personnelle.

Une portion filtrée de suc gastrique du chien donna, avec le nitrate d'argent :

$$0^{gr}.7180 \text{ de chlorure d'argent} = 0^{gr}.1773 \text{ de chlore.}$$

Le liquide, filtré, fut privé de son argent, évaporé, incinéré, dissous dans KCl, affranchi par l'ammoniaque des phosphates terreux, puis évaporé de nouveau et calciné. Il resta $0^{gr}.1557$ de chlorures, poids moindre que celui du chlore seul.

Cette expérience a donc vérifié les données de Schmidt.

J'ai répété aussi l'expérience relative aux petites quantités d'acide lactique, mais j'ai employé un procédé autre que celui de Schmidt : j'ai cherché à isoler l'acide lactique lui-même ou son sel de zinc. Une portion de suc gastrique fut neutralisée et évaporée, puis recueillie de nouveau dans un peu d'acide sulfurique étendu et agité avec de l'éther; celui-ci fut évaporé; le résidu, très-faible, fut bouilli avec un peu d'oxyde de zinc, et la liqueur filtrée fut soumise à l'évaporation dans un verre de montre. On ne put jamais apercevoir dans le résidu un seul cristal de lactate; ce résidu n'était même pas blanc, mais formait des anneaux transparents très-délicats et du poids de quelques milligrammes. Seulement ces anneaux ressemblaient à de la gomme. En chauffant, l'odeur qui se dégageait n'était pas celle des lactates; c'était l'odeur désagréable de la combustion des matières azotées.

Je dois, en conséquence, me prononcer contre la présence d'acide lactique dans le suc gastrique pur.

La génération de l'acide chlorhydrique dans l'estomac ne saurait donc être attribuée à la décomposition des chlorures par l'acide lactique qui, dans l'état normal, n'y paraît jouer aucun rôle. L'acide chlorhydrique est produit par une dissociation des chlorures sans l'intervention d'un acide. (*Laboratoire médico-chimique à Insbruck*, mai 1874.)

(1) Voir l'excellent travail du docteur Rabuteau, *Moniteur scientifique*, février 1875, p. 172. Dr Q.

CONTRIBUTION

A LA

CONNAISSANCE DE L'ALIZARINE ET DE L'OXYANTHRAQUINONE

Dissertation inaugurale de doctorat en philosophie présentée à l'Université de Fribourg-en-Brisgau.

Par M. Conrad Willgerodt, de Harlingerode (dans le duché de Brunswick).

Traduit de l'allemand pour le *Moniteur scientifique* par M. Charles Baye.

La préparation de l'alizarine artificielle peut être considérée comme une des conquêtes les plus intéressantes et les plus utiles de la chimie organique; nous en sommes redevables aux travaux poursuivis par Græbe et Liebermann, (1) dans le cours des années 1868 et 1869.

Ces deux chimistes avaient été précédés dans la carrière dont ils ont atteint le but avec tant de bonheur par les savants que nous allons citer : en 1832, Laurent et Dumas (2) avaient, dans le goudron de houille, découvert la matière première de l'alizarine, l'anthracène; en 1857, Fritzsche en avait établi la formule exacte ($C^{14}H^{10}$) et l'avait préparé dans un état de pureté presque absolu; de leur côté, Anderson avait préparé l'anthraquinone à l'aide de cet hydrocarbure, et Limphricht, en 1866, avait, au moyen du chlorure de benzyle, réalisé la synthèse de l'anthracène.

Strecker avait fait observer que l'alizarine dérive de l'anthracène, et à l'instar de Schunk (3), il avait attribué à l'alizarine la formule $C^{14}H^8O^4$, qui est exacte; Colin et Robiquet (4), en 1826, avaient extrait de la garance l'alizarine *naturelle* et l'avaient analysée. Il est vrai que Robiquet lui avait à tort donné la formule $C^{37}H^{24}O^{10}$ en contradiction avec les résultats de son analyse concordant avec la vraie formule $C^{14}H^8O^4$. Ces théories et ces travaux n'avaient certainement pas été négligés par les auteurs de la découverte de l'alizarine *artificielle*.

Græbe et Liebermann surent tirer parti de l'œuvre de leurs devanciers et mener à bonne fin l'édifice ébauché par ces derniers. L'alizarine *naturelle* réduite par le zinc en poudre leur fournit de l'anthracène, puis l'anthracène extraite de la houille leur servit à préparer l'alizarine artificielle.

Après la publication de ces travaux, une armée de chimistes et de fabricants se mit à étudier, au point de vue scientifique et au point de vue pratique, la préparation de l'alizarine artificielle; et c'est ainsi qu'en peu de temps l'anthracène et ses dérivés sont devenus l'objet d'une littérature spéciale, analogue à celle du benzol et des corps de la même famille. De même en général tous les corps qui présentent un intérêt particulier scientifique ou matériel donnent bientôt naissance à un grand nombre de travaux.

Les dérivés les plus ordinaires et les plus rapprochés de l'alizarine ont presque tous été préparés; on a même obtenu des combinaisons éthérées. Schützenberger a préparé l'éther d'alizarine biéthylé et la bibenzoïlalizarine; Schunk (5) est parvenu à préparer la méthylalizarine et l'éthylalizarine. Ces travaux et les recherches récemment publiées par Perkin, recherches qui ont été exposées à la Société chimique de Londres et qui ont conduit à la

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, année 1870, p. 25.

(2) Ces indications historiques ont été empruntées à l'ouvrage d'Auerbach : *Das Anthracen und seine Derivate*, et à l'ouvrage de Schützenberger : *Traité des matières colorantes*.

(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1870, p. 25.

(4) *Jahresbericht*, 1847-48, t. Ier, p. 766.

(5) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1873, p. 573.

préparation de la triacétylanthrapurpurine et de la tribenzoylanthrapurpurine, m'ont suggéré l'idée d'étudier l'action du benzol chloré (1) et de l'α-dinitro-chlorobenzol sur l'alizarine.

Il est toujours nécessaire de purifier même les meilleures pâtes d'alizarine que l'on trouve dans le commerce avant de les soumettre à une purification. J'ai consigné dans la première partie de ce mémoire le résultat de mes observations sur ce sujet.

Purification de l'alizarine artificielle. — Préparation de l'oxyanthraquinone.

Les pâtes d'alizarine inférieures du commerce sont souillées par des acides et par des sels.

S'il est évident qu'il faut débarrasser l'alizarine de ces impuretés, lorsqu'on veut faire sur ce produit des recherches scientifiques, cette élimination est absolument nécessaire, quand on veut appliquer une méthode de purification que j'ai découverte et qui a pour objet de débarrasser l'alizarine d'un corps organique dont la présence dans ce produit me paraît être constante.

Pour la pâte d'alizarine n° 1 dont je me suis servi dans le cours de mes travaux, il n'y avait pas lieu de pratiquer le premier mode de purification ; par contre j'ai bientôt constaté la présence d'une impureté constituée par un corps organique. En effet, dans mes premiers essais, j'ai saturé de la pâte non purifiée avec de l'hydroxyde de potassium et j'ai traité l'alizarate desséché avec du benzol chloré et de l'alcool dans des tubes fermés ; la solution alcoolique ainsi obtenue présentait une coloration rouge-bleue intense. J'ai constaté que la plus grande partie de l'alizarate de potassium n'avait pas été modifiée ; de plus la matière qui colorait l'alcool en rouge ne se trouvait qu'en petite quantité dans le liquide. La coloration ne pouvait donc pas être produite par la réaction réciproque des corps en présence ; il fallait l'attribuer à une impureté de l'alizarine. Telle fut la pensée que me suggéra le professeur Claus, et elle me parut très-plausible.

Il a été facile de constater l'exactitude de cette hypothèse, car il a suffi de traiter par l'alcool l'alizarate de potassium desséché, pour obtenir la solution rouge sang.

Je montrerai dans une autre partie de ce mémoire que l'oxyanthraquinone, dont la présence dans l'alizarine a déjà été constatée par d'autres chercheurs, est la cause de ce phénomène, et sans empiéter ici sur les recherches qui m'ont permis d'établir cette explication, je vais décrire la meilleure manière d'obtenir l'alizarine absolument pure.

Il faut commencer par vérifier si la pâte dont on veut se servir ne renferme pas d'acides, de sels et d'anthraquinone, et si l'on rencontre ces impuretés, il faut les éliminer par les procédés connus ; car c'est d'après le poids de la pâte sèche que l'on calcule la quantité d'hydrate de potassium nécessaire pour saturer l'alizarine, et par conséquent, si l'on ne tient pas compte de l'acide (2), l'alizarate ainsi obtenu ne sera jamais *neutre ;* par contre, si l'on néglige l'anthraquinone et les sels qui peuvent se trouver dans la pâte, on sursaturera l'alizarine en employant la quantité de potasse caustique indiquée par le calcul et l'on ne pourra plus séparer l'alizarate de l'oxyanthraquinonate de potassium par l'alcool, car, en présence d'un excès de potasse caustique, le premier de ces deux sels se dissout dans ce liquide en lui faisant prendre une coloration presque bleue.

Pour séparer l'alizarine et l'oxyanthraquinone, on débarrasse la pâte des acides, des sels et de l'anthraquinone qu'elle peut renfermer, puis on la transforme en combinaisons potassiques, en la mélangeant avec une quantité d'hydroxyde de potassium déterminée par le calcul. Il faut avoir soin de mélanger cet hydroxyde avec un peu d'eau, pour que la dissolution de la substance organique soit rapide et complète.

On évapore et on dessèche au bain-marie, on réduit en poudre fine la masse d'un violet

---

(1) C'est à dessein que j'ai employé le nom de benzol, rappelant la série des homologues benzol, toluol, xylol, etc., et que j'ai réservé le nom de benzine pour le produit impur extrait du goudron de houille.
(*Note du traducteur.*)

(2) Si les inexactitudes de neutralisation produites par la présence de l'anthraquinone et des sels inorganiques, d'une part, et celles provenant de l'acide minéral, d'autre part, venaient à se compenser, cette coïncidence serait extraordinaire.

brun que laisse cette opération, puis on la traite avec de grandes quantités d'alcool dans un matras réuni avec un condenseur vertical ; on voit apparaître immédiatement une coloration intense d'un rouge de sang. On renouvelle à plusieurs reprises ce traitement à l'alcool ; à la fin ce liquide se colore en violet. On évapore séparément les extraits rouge-sang et les violets ; on concentre fortement ces derniers : tout l'alizarate de potassium se dépose par le refroidissement et il ne reste que la solution rouge-sang presque pure d'oxyanthraquinonate de potassium.

Si l'on dissout dans l'eau le sel desséché d'oxyanthraquinone et que l'on sursature cette solution avec un acide, on obtient un précipité jaune paille, gélatineux, d'oxyanthraquinone.

On peut déterminer approximativement la quantité d'oxyanthraquinone qui rend l'alizarine impure. Il suffit de peser l'oxyanthraquinone extraite par l'alcool d'une quantité de pâte également pesée.

Outre cette méthode de purification, j'ai aussi employé la méthode connue, basée sur la solubilité de l'oxyanthraquinonate de calcium dans l'eau. Il faut reconnaître la supériorité de cette dernière méthode, car on peut, en l'appliquant, obtenir sans difficulté de l'oxyanthraquinone parfaitement pure.

On dissout dans l'eau les combinaisons potassiques de la pâte et l'on mélange la solution ainsi obtenue avec du chlorure de calcium en excès ; l'alizarate de calcium, qui est presque insoluble, se précipite et le sel d'oxyanthraquinone reste en solution, si l'on a eu soin d'ajouter beaucoup d'eau aux combinaisons potassiques. On filtre et on lave le résidu avec de l'eau chaude, jusque ce que l'alizarate de calcium commence lui aussi à se dissoudre, ce que l'on reconnaît facilement à la coloration violette-bleue du liquide qui passe à travers le filtre.

Il faut faire observer ici que, contrairement à l'opinion générale, l'alizarate de calcium n'est pas insoluble dans beaucoup d'eau chaude, et qu'il est nécessaire de laisser reposer plusieurs jours la solution violette, pour que la petite quantité de ce sel qu'elle contient se dépose complétement.

La solution abandonnée longtemps au repos reprend une coloration rouge-jaune ; on la filtre ; on la mélange avec de l'acide chlorhydrique et l'on obtient ainsi l'oxyanthraquinone complétement pure.

Études sur l'oxyanthraquinone.

M. le professeur Claus avait de prime abord exprimé l'opinion que le corps organique mélangé à l'alizarine brute et dont le sel de potassium se dissolvait facilement dans l'eau en la colorant en rouge n'était autre que l'anthraquinone. Les recherches de MM. Liebermann, Schunk, Perkin, Reverdin et Kopp (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin*, t. IV, p. 108-359-887-978), ainsi que les communications développées par MM. Græbe et Liebermann dans les *Liebig's annalen* (1860, p. 141) plaidaient en faveur de cette opinion, cependant je ne pouvais me dispenser d'étudier la matière extraite de l'alizarine, pour constater son identité avec l'oxyanthraquinone.

Je possédais en tout 21 grammes de la substance en question ; je les avais extraits peu à peu de 3 kilogrammes d'une pâte d'alizarine n° 1, à 10 pour 100, provenant de la fabrique de MM. Meister, Lucius et Brüning de Höchst.

En combinant les deux méthodes de séparation que j'ai décrites plus haut, je suis enfin parvenu à obtenir ce corps dans un état parfait de pureté chimique.

Dans mes premiers essais, j'avais dissous dans l'eau, pour obtenir une purification plus complète, le résidu laissé par les extraits alcooliques des combinaisons potassiques de la pâte, et j'avais filtré la solution aqueuse ; puis dans la liqueur filtrée j'avais versé de l'acide chlorhydrique et, après avoir complétement lavé le précipité jaune clair, gélatineux, qui se produisait dans ces circonstances, je l'avais dissous dans de l'acide acétique non hydraté bouillant ; cette solution avait abandonné par le refroidissement des cristaux de moyenne longueur, serrés les uns contre les autres, présentant une couleur de bronze et un éclat magnifique ; ces cristaux, lavés avec de l'eau, perdirent leur éclat et prirent une couleur jaune.

Le point de fusion de ces aiguilles lavées et desséchées est situé, d'après les indications de mon thermomètre, au dessus de 300° centigrades.

L'analyse de ces aiguilles desséchées à 120 degrés a donné le résultat suivant.

Substance employée : 0gr.2975.

Trouvé.

CO^2 = 1gr.7990 = 0gr.21791 de C = 73.24 pour 100 de C.
H^2O = 0gr.0932 = 0gr.01035 de H = 4.17 — de H.

La combustion a été opérée dans un tube étiré en arrière et rempli d'oxyde de cuivre pulvérulent.

Pour vérifier simultanément les résultats de cette analyse et la pureté des matériaux employés, j'ai sublimé les cristaux qui s'étaient déposés par refroidissement au sein du vinaigre glacial; il se forma dans cette opération des aiguilles cristallines en forme de plumes et même de véritables touffes de plumes; la couleur du produit sublimé était rouge-jaune et son point de fusion d'après le thermomètre normal du laboratoire était situé près de 323 degrés.

La combustion des cristaux obtenus par sublimation a donné les nombres suivants :

Substance employée : 0gr.3922.

Trouvé.

CO^2 = 1gr.0574 = 0gr.288382 de C = 73.5 pour 100 de C.
H^2O = 0gr.1363 = 0gr.01514 de H = 3.86 — de H.

La formule à laquelle conduisent les analyses précédentes est celle de la chrysézarine. Le point de fusion élevé de ce corps et la présence habituelle du chrysène parmi les impuretés de l'anthracène permettaient de supposer avec vraisemblance que j'avais extrait la chrysézarine de l'alizarine.

Cette opinion se confirma dans le cours d'essais ultérieurs entrepris pour déterminer la formule et la grandeur moléculaire du produit en question, car j'obtins une combinaison potassique dont la composition correspondait presque exactement au sel de potassium de la chrysézarine.

Je m'étais servi à cet effet du sel de potassium extrait par l'alcool des combinaisons potassiques de la pâte.

Substance employée : 1gr.1216

Trouvé.

0gr.4184 de K^2CO^3 = 0gr.2365 de K = 21.08 pour 100 de K.

J'opérai la combustion de ce même sel, pour en déterminer le carbone et l'hydrogène.

J'employai :

0gr.3329 de matière.

et je trouvai :

CO^2 = 0gr.6562 = 0gr.17897 de C = 53.7 pour 100 de C.
H^2O = 0gr.082 = 0gr.00911 de H = 2.7 — de H.

Le calcul indique pour le carbone :

53.7 pour 100 + 3.23 pour 100 = 56.9 pour 100 de C.

Quant au sel de potassium de la chrysézarine, dont la formule est :

$$C^{18}H^8O^2 \left\{ \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix} \right.$$

voici quelles sont les quantités des divers éléments indiquées par le calcul et les quantités trouvées.

Calculé.		Trouvé.	
K	= 21.3 pour 100.	K	= 21.08 pour 100.
H	= 2.2 —	H	= 2.7 —
C	= 59.0 —	C	= 56.9 —
O	= 17.5 —		

Ces derniers nombres laissaient à désirer, notamment sous le rapport du dosage du carbone; toutefois je ne doutais point que je n'eusse entre les mains de la chrysézarine : si je n'avais pas trouvé assez de carbone, il était facile d'expliquer ce défaut en supposant que le produit analysé contenait encore de l'alizarine; de plus la hauteur du point de fusion, situé à 323 degrés, ne permettait pas de supposer que ce corps fût de l'oxyanthraquinone, car le point de fusion de ce dernier composé, d'après les indications de Bœttger et Petersen (1), ainsi que de Bæyer et Caro (2), est situé vers 202° centigrades et vers 268-271° centigrades.

Dans cette persuasion, M. le professeur Claus ne tarda point à publier une notice provisoire sur ces recherches. Cette notice, dans laquelle il annonçait avoir obtenu de la chrysézarine, fut publiée dans les *Berliner Berichte* t. VIII, p. 157.

Comme les analyses précédentes devaient conduire à penser que la préparation employée n'était pas encore complétement exempte d'alizarine, la partie restante, destinée à servir aux recherches qui furent dès lors continuées sans interruption, fut soumise à une nouvelle purification; à cet effet je dissolvis de nouveau le sel de potassium dans l'eau et j'ajoutai du chlorure de calcium, en vue d'opérer une double décomposition.

Les dernières traces d'alizarine devaient être enlevées par cette manipulation, car l'alizarate de calcium, d'après les travaux qui ont été publiés jusqu'à présent, est complétement insoluble dans l'eau. Le précipité rouge-brun ainsi obtenu se dissolvit presque complétement dans beaucoup d'eau chaude, avec une coloration rouge-jaune, en ne laissant qu'une petite quantité de matière insoluble. Cependant je ne réunis point tous les extraits aqueux ainsi obtenus; je me bornai à précipiter les premiers isolément par l'acide chlorhydrique, pour éliminer autant que possible tout sel d'alizarine qui aurait pu se trouver en solution. L'alizarate de calcium, comme on l'a déjà fait observer, n'est pas complétement insoluble dans une grande quantité d'eau chaude, et pour obtenir un produit pur, il est absolument nécessaire d'observer les précautions indiquées plus haut.

Je repris par l'éther le précipité produit par l'acide chlorhydrique. Lorsque cette dissolution éthérée se fut évaporée, il resta une masse cristalline colorée en jaune pur, dont le point de fusion (d'après le thermomètre normal, du laboratoire) était situé à 323° centigrades. Une partie de ce produit, soumise à la sublimation, donna des aiguilles cristallines parfaitement jaunes, qui présentaient exactement le même point de fusion. Enfin les parties de la matière examinée que je soumis à une nouvelle purification, en les dissolvant dans la potasse et en les précipitant par le chlorure de calcium, fournirent aussi, lorsque je les traitai par l'acide chlorhydrique, une substance qui, reprise par l'éther et sublimée, présente également un point de fusion constant à 323 degrés.

L'analyse de la substance ainsi purifiée par les procédés les plus différents conduisit à des résultats très-exacts, parfaitement concordants; ces résultats ne permettent pas de douter que le corps analysé ne soit réellement de l'oxyanthraquinone et que ce corps chimiquement pur ne soit fusible à 323 degrés (sauf peut-être une petite correction pour une petite inexactitude de notre thermomètre normal).

Substance employée : $0^{gr}.256$.

$CO^2 = 0^{gr}.7040 = 0^{gr}.192$ de C.
$H^2O = 0^{gr}.0970 = 0^{gr}.01077$ de H.

Calculé.		Trouvé.	
C =	75.0 pour 100.	C =	75.0 pour 100.
H =	4.2 —	H =	3.6 —

Pour mettre à l'abri de toute conteste l'exactitude des conclusions précédentes, j'ai exécuté deux séries d'essais avec l'oxyanthraquinone. Je l'ai transformée en alizarine, par oxydation, en le fondant avec de la potasse caustique et en anthracène par réduction, au moyen de la

(1) *Berliner Berichte*, t. VI, p. 19.
(2) *Berliner Berichte*, t. VII, p. 970.

poudre de zinc. Pour cette dernière opération, j'ai mélangé l'oxyanthraquinone sublimé avec de la poudre de zinc, j'ai introduit le mélange dans un petit tube et, après avoir chauffé au rouge, j'ai pratiqué la sublimation. Dans la partie supérieure du tube il se déposa de petites feuilles cristallines que leur aspect extérieur permettait de reconnaître immédiatement pour de l'anthracène. Je purifiai ces cristaux foliacés en les dissolvant dans l'alcool pour les faire recristalliser. (Il paraît difficile d'éviter, dans ce procédé de réduction, le mélange de petites quantités de zinc avec le produit sublimé.) Le point de fusion (non-corrigé) de la substance ainsi purifiée est situé à 208° centigrades.

L'identité de ce produit avec l'anthracène est établie par les travaux précédents d'une manière si certaine qu'il m'a paru inutile d'en faire l'analyse.

Pour opérer l'oxydation par fusion avec la potasse caustique, j'ai mélangé la combinaison potassique avec cinq à six fois son poids de potasse caustique additionnée de quelques gouttes d'eau dans un creuset d'argent chauffé au bain d'huile à 200 degrés environ. A cette température, si l'on agit sur de petites quantités, la tranformation en alizarine se produit complétement, avec une rapidité surprenante; après une heure de fusion la réaction est déjà si avancée qu'on ne peut presque plus découvrir de trace d'oxyanthraquinone. En exécutant cette opération à plusieurs reprises, je fis une observation qui me parut surprenante : lorsque la masse fondue n'était encore qu'à la température de 150 degrés, je voyais apparaître une teinte d'un violet bleu intense, mais lorsque je prenais une petite quantité de matière et que je la mélangeais avec de l'eau, cette teinte disparaissait complétement et faisait place à une coloration d'un rouge de sang parfaitement pure. La teinte d'un violet pur de la combinaison d'alizarine ne persistait que lorsque la fusion au bain d'huile avait été continuée pendant un quart d'heure à peu près à la température de 180 à 200 degrés; mais à ce moment, la transformation n'était pas encore terminée; car lorsque le chauffage n'avait eu que cette courte durée, il était toujours possible de retrouver dans cette matière de l'oxyanthraquinone inaltérée. Je crois donc que *l'oxygène atmosphérique contribue essentiellement à l'oxydation de l'alizarine et, pour le prouver, je me propose, sous l'inspiration de M. le professeur Claus, de faire de nouvelles séries d'essais, en insufflant de l'air atmosphérique dans les masses en fusion. Nous espérons ainsi, dans des circonstances favorables, transformer en alizarine non-seulement l'oxyanthraquinone, mais aussi l'anthraquinone elle-même.*

Quoi qu'il en soit, le rôle essentiel de l'oxygène de l'atmosphère dans cette opération, comme dans d'autres fusions analogues avec la potasse, explique très-simplement la nécessité, à égalité de température, de continuer la fusion d'autant plus longtemps que la masse à oxyder est plus considérable.

Dès que la masse a été bien fondue, je l'ai dissoute dans beaucoup d'eau, j'ai neutralisé la solution approximativement avec de l'acide chlorhydrique et j'ai précipité par le chlorure de calcium. Lorsque je filtrai et que je lavai à l'eau froide, le liquide était presque incolore, mais lorsque je lavai le précipité avec de grandes quantités d'eau bouillante, le liquide filtré finit par prendre une coloration violette. C'est à cette occasion que j'ai observé pour la première fois la solubilité de l'alizarate de calcium, dans l'eau chaude.

J'ai remarqué plus tard que les sels de calcium préparés avec les diverses espèces d'alizarine présentent la même solubilité dans l'eau chaude.

La couleur de la masse fondue et les réactions du sel de calcium ne permettaient guère de douter que les opérations précédentes n'eussent réellement donné naissance à de l'alizarine; cependant j'estimai qu'il était nécessaire de fournir de nouvelles preuves à l'appui de cette opinion, et il me parut désirable surtout de purifier ce produit davantage pour en déterminer le point de fusion, pour en faire l'analyse et pour en constater aussi l'identité avec l'alizarine ordinaire.

La détermination du point de fusion a conduit tout d'abord à un résultat si surprenant, que je commençai par douter de cette identité jusqu'au moment où j'eus déterminé le point de fusion de l'alizarine pure, préparée avec un grand nombre d'espèces d'alizarine commerciale, et où j'eus trouvé que les nombres publiés jusqu'à ce jour sur ce sujet sont complétement erronés.

Le point de fusion de l'alizarine préparée avec l'oxyanthraquinone était situé à 228 degrés

(sauf une petite correction pour notre thermomètre normal). Telle est aussi, à quelques variations près, la température de fusion des meilleures et des plus pures espèces d'alizarine du commerce.

Pour terminer ce chapitre, je vais récapituler les propriétés de l'oxyanthraquinone que j'ai constatées. On pourra plus facilement ainsi s'en rendre compte d'un coup d'œil et comparer mes observations (1) avec celles qui ont été publiées jusqu'à ce jour.

L'oxyanthraquinone chimiquement pure est un corps qui se sublime en feuillets cristallins, plumiformes; il fond à 323° centigrades (d'après notre thermomètre normal); lorsqu'il est souillé par un peu d'alizarine, la *forme* des cristaux est à peine modifiée, mais leur *couleur* prend une teinte rouge d'autant plus foncée que la quantité d'alizarine est plus considérable.

L'oxyanthraquinone n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau bouillante; elle s'y dissout en petite quantité en la colorant en jaune et se dépose par le refroidissement en petites aiguilles jaunes, microscopiques; l'éther la dissout facilement et l'abandonne sous forme de petites aiguilles fines, jaunes, feutrées, et souvent en masses amorphes; les solutions alcooliques la laissent déposer à l'état d'aiguilles fines ou de substances amorphes, selon qu'elles s'évaporent lentement et spontanément ou qu'on accélère l'évaporation; l'oxyanthraquinone ne se dissout que très-difficilement dans une solution bouillante d'alun et lui donne une coloration rouge-jaune; il est facile de reconnaître à l'œil nu les petites aiguilles jaunes qui se déposent pendant le refroidissement du liquide; l'acide sulfurique concentré est un excellent dissolvant; l'oxyanthraquinone le colore en rouge; les alcalis caustiques peuvent également être considérés comme de bons dissolvants de l'oxyanthraquinone, tandis que l'eau de chaux et l'eau de baryte ne provoquent la dissolution qu'en présence de beaucoup d'eau. Les colorations qui se produisent alors varient depuis le rouge-sang jusqu'au rouge-jaune pur; les carbonates alcalins agissent difficilement sur ce corps; cependant on obtient aussi, en chauffant, des solutions faiblement colorées en rouge-jaune.

Lorsque l'on met en présence d'autres sels une dissolution d'oxyanthraquinonate de potassium, on fait les observations suivantes : le chlorure de calcium, le chlorure de baryum et le chlorure de magnésium produisent un précipité brun-rouge qui se dissout dans l'eau en la colorant en rouge; de ces trois oxyanthraquinonates, celui du baryum est le plus soluble dans l'eau. Le nitrate d'argent et l'acétate de plomb donnent des précipités bruns-sombres dont l'aspect est presque semblable et dont la solubilité dans l'eau est très-différente; en effet, tandis que le sel d'argent est soluble, l'oxyanthraquinonate de plomb est presque insoluble.

Les deux chlorures d'étain, le chromate de potassium et l'alun de chrome produisent un précipité jaune; l'alun d'aluminium un précipité rouge-jaune et le sulfate de protoxyde de fer un précipité brun-sale.

Alizarine. — Action des chlorures aromatiques. — α-dinitrophénylalizarine.

Le point de fusion de la matière colorante que j'avais obtenue par oxydation de l'oxyanthraquinone, en la fondant avec de la potasse caustique, était situé à 288 degrés, ainsi qu'on l'a vu dans le chapitre précédent.

Cependant on admet que l'alizarine fond à la température de 215 degrés (2).

Pour éclaircir ces contradictions, j'ai déterminé immédiatement le point de fusion de l'alizarine, n° 1, provenant de Höchst, et j'ai constaté que ce produit fondait à 285 degrés.

J'ai expérimenté ensuite sur toute une série d'espèces d'alizarines de provenances diverses. Les unes m'avaient été remises par mon ami le docteur Schaal, de la fabrique d'alizarine de M. Bayer, les autres par M. le docteur Pfeifer, de la fabrique de couleurs d'alizarine et d'aniline d'Elberfeld, les autres avaient été préparées dans la fabrique d'alizarine de Höchst, les autres dans le laboratoire de cette université.

---

(1) *Berliner Berichte*, 1871, p. 108. — *Idem.*, 1872, p. 868. — *Idem.*, 1874, p. 971.

(2) Auerbach, *Das Anthracen und seine Derivate*, p. 108. — E. Kopp, *Moniteur scientifique*, 1872, 3e série, t. II, p. 33, etc.

J'ai fait généralement pour chacune de ces espèces d'alizarine deux déterminations du point de fusion; la première pour l'alizarine sublimée, sans autre purification, la seconde pour l'alizarine purifiée, comme il a été dit plus haut, puis sublimée ou dissoute dans l'éther et restée après évaporation de ce liquide (1).

Je donne ci-dessous un tableau synoptique des points de fusion des diverses espèces d'alizarine que j'ai expérimentées.

TABLEAU DES POINTS DE FUSION DES DIVERSES ESPÈCES D'ALIZARINE.

	ESPÈCE D'ALIZARINE	NON PURIFIÉE	PURIFIÉE
1	Alizarine préparée avec l'oxyanthraquinone........	»	288° centigrades.
2	— préparée dans le laboratoire de l'Université de Fribourg................................	289° centigrades.	290° —
3	Alizarine n° I, de la fabrique de Hœchst............	285° —	»
4	— de la fabrique de M. Bayer, d'Elberfeld.	285° —	289° centigrades.
5	Alizarine n° III, de la même fabrique................	289° —	296° —
6	— n° I, de la fabrique de couleurs d'aniline et d'alizarine d'Elberfeld	285° —	289° —
7	Alizarine n° II^a, de la même fabrique................	274° —	280° —
8	— n° II, —	285° —	285° —
9	— n° III, —	Vers 300 degrés.	Au-dessus de 300°
10	— hydratée $C^{14}H^6O^2(OH)^2 + 3H^2O$.........	»	Vers 290 degrés.

De ces essais il résulte avec évidence que le point de fusion de *l'alizarine pure*, d'après notre thermomètre normal, est situé à 289-290° centigrades. Si tous les traités de chimie indiquent la température de 215 degrés, c'est le résultat d'une erreur causée par une communication publiée par Schunk, dans les *Annales de chimie* de 1848. (Voir p. 66, 74 le passage où l'on trouve ces mots : « *l'alizarine commence à se sublimer à 215 degrés* ».)

Les essais que j'ai exécutés en faisant réagir du benzol chloré et de l'alizarate de potassium, en diverses proportions et dans diverses conditions, avaient pour objet la préparation de deux combinaisons nouvelles : l'éther d'alizarine monophénylé :

$$C^{14}H^6O^2 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OC^6H^5 \end{matrix} \right.$$

et l'éther d'alizarine diphénylé :

$$C^{14}H^6O^2 \left\{ \begin{matrix} OC^6H^5 \\ OC^6H^5 \end{matrix} \right.$$

Pour préparer l'éther d'alizarine monophénylé, je mélangeai 45^{gr}.5 d'une pâte n° 1, contenant 11 pour 100 d'alizarine avec 1^{gr}.16875 d'hydroxyde de potassium en solution, quantité calculée pour produire avec 5 grammes d'alizarine sèche la combinaison demi-saturée, conformément à l'équation suivante :

$$C^{14}H^6O^2(OH)^2 + KOH = C^{14}H^6O^2 \left\{ \begin{matrix} OK \\ OH \end{matrix} \right. + H^2O$$

J'évaporai à siccité, au bain-marie, et tout en agitant l'alizarate acide de potassium; je pulvérisai la masse sèche d'un violet-rouge brun, je l'introduisis dans un tube de verre avec 5 grammes de benzol chloré et une bonne dose d'alcool; je scellai le tube de verre et je le chauffai pendant 12 heures, à 100 degrés, au bain-marie.

Lorsque j'ouvris le tube, après l'avoir laissé refroidir, il n'y avait pas de pression intérieure

(1) Toutes les déterminations antérieures du point de fusion de l'alizarine se rapportant à la matière obtenue sous cette forme, j'estimai qu'il était nécessaire d'étudier également ces préparations hydratées, car on pouvait penser qu'elles présenteraient un point de fusion particulier.

et il ne semblait pas qu'il se fût effectué aucune réaction. L'essai du contenu du tube confirma cette opinion. J'en évaporai une partie à siccité, au bain-marie, le résidu repris par l'eau fut impuissant à fournir la réaction du chlore avec le nitrate d'argent, ce qui aurait eu lieu incontestablement s'il s'était formé du chlorure de potassium par double décomposition du benzol chloré avec l'alizarate acide.

Il est vrai qu'après avoir évaporé à siccité les extraits alcooliques auxquels l'oxyanthraquinonate de potassium avait donné une coloration rosée, j'obtins, en reprenant les résidus par l'éther, une solution faiblement colorée en jaune, mais je m'aperçus bientôt que cette coloration provenait d'un peu d'alizarine libre. Il est facile, du reste, d'en expliquer la présence par la décomposition de petites quantités du sel acide en sel neutre et en alizarine libre. — Je parvins également à isoler le benzol chloré que j'avais fait réagir sur l'alizarate de potassium.

Les premiers essais que je fis pour préparer l'éther diphénylique de l'alizarine, furent exécutés simultanément. Je pris également 45^{gr}.5 de la pâte d'alizarine à 11 pour 100, et je calculai la quantité d'hydroxyde de potassium nécessaire pour la saturer complétement, d'après l'équation :

$$C^{14}H^{6}O^{2}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + \begin{matrix}KOH\\KOH\end{matrix} = C^{14}H^{6}O^{2}\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. + 2H^{2}O$$

Je réduisis en poudre fine le sel de potassium, sel dont la couleur était d'un violet-brun ; je l'introduisis avec 7 grammes de benzol chloré et une quantité indéterminée d'alcool dans un tube de verre que je scellai, puis je chauffai à 100 degrés, au bain-marie, pendant 18 heures.

Dans cet essai, comme dans le précédent, il n'y eut pas de double décomposition du benzol chloré avec l'alizarate neutre de potassium ; car, d'une part, il fut impossible de trouver un peu de chlorure de potassium, et, d'autre part, je retrouvai le benzol chloré qui n'avait subi aucune modification. — Quant à la coloration rouge que l'alcool avait prise pendant l'opération, un examen plus approfondi me fit découvrir qu'elle provenait de l'oxyanthraquinonate de potassium qui était encore contenu dans l'alizarine non purifiée. C'est ainsi que je découvris la présence de cette impureté dans la pâte d'alizarine n° 1.

Après avoir constaté qu'à la température du bain-marie, le benzol chloré n'agit ni sur le sel potassique acide, ni sur le sel potassique neutre de l'alizarine, je fis une seconde série d'essais à une température plus élevée et en n'employant que l'alizarine purifiée comme il a été dit plus haut.

Je commençai par introduire dans les tubes les mélanges calculés pour produire de l'éther neutre d'alizarine ; j'y versai aussi de *l'alcool,* et je scellai les tubes à une température de 110 degrés, puis je les chauffai progressivement jusqu'à 200 degrés, et je les soumis pendant plusieurs jours à l'action de cette température, mais en vain, car je retrouvai dans les tubes le benzol chloré que j'y avais introduit.

Je fis un autre essai qui était une légère modification du précédent. Je chauffai ensemble du benzol chloré, de l'alizarate de potassium et de *l'eau.* Bien que la température, comme dans l'expérience précédente, se fût élevée à 200 degrés dans le four à explosion, il n'y eut pas de réaction.

Il ne restait plus qu'à chauffer de l'alizarate de potassium avec du benzol chloré, *sans addition* d'aucun dissolvant : je fis usage d'un excès considérable de benzol chloré, mais sans en obtenir encore l'effet désiré.

J'ai essayé enfin de faire réagir le benzol chloré avec l'alizarine libre, mais sans plus de succès.

En présence du résultat de ces tentatives, il était inutile d'essayer l'alizarate acide de potassium, à haute température.

Les essais précédents avaient confirmé ce fait maintes fois constaté que l'atome de chlore du benzol chloré est presque inaccessible aux réactions chimiques ordinaires. Il était intéressant de rechercher si l'atome de chlore des benzols nitrochlorés se comporterait de même car on connaît un certain nombre de faits d'où il semble résulter que l'introduction d'un ou de plusieurs groupes de NO^{2} dans le benzol chloré rend l'atome de chlore plus mobile et plus apte aux réactions chimiques. — J'ai choisi pour mes essais l'α-dinitrochlorbenzol, corps

dont la préparation et l'étude m'avaient précédemment occupé au laboratoire de M. le professeur A.-W. Hofmann, à Berlin, et dont je possédais de grandes quantités; il avait été préparé par le procédé ordinaire; son point de fusion était situé exactement à 50 degrés. Ce corps était donc chimiquement pur.

L'α-dinitrochlorbenzol agit facilement sur l'alizarate de potassium en tubes scellés, à la température de 110 degrés; l'emploi de tubes scellés est indispensable, car les substances ne réagirent point les unes sur les autres, lorsque je les arrosai avec de l'alcool, et que je les chauffai dans un matras pourvu d'un condenseur à reflux.

De toutes les expériences qui se rapportent à ce sujet je n'ai étudié que les produits obtenus en faisant réagir deux molécules d'α-dinitrochlorbenzol sur une molécule d'alizarate de potassium. Je vais décrire ces expériences.

J'introduisis dans trois tubes de l'alizarate neutre de potasse, de l'α-dinitrochlorbenzol et de l'alcool, à raison de 5 grammes du premier de ces corps et de 7gr.5 du second par litre. —J'employai à dessein un excès du second, pour assurer le succès de l'expérience.—Lorsque les tubes eurent été chauffés pendant deux jours, dans le four à explosion, à la température de 110-200 degrés, je remarquai que le contenu en était complètement modifié; la couleur d'un violet-brun avait disparu; elle était remplacée par une masse sale, d'un jaune brun sombre; une partie de la masse amorphe primitive avait pris une forme foliacée; des rosettes d'aiguilles jaunes s'étaient disposées en quelques points de la paroi. L'alcool avait pris une coloration jaune.

Je vidai dans un matras le contenu de tous les tubes et je le fis bouillir avec de l'alcool. Les premiers extraits alcooliques furent séparés des suivants.

Je distillai l'alcool de ces premiers extraits, puis je mélangeai avec de l'eau et je fis bouillir la masse restante. L'eau en dissolvit une partie en se colorant en jaune. Cette matière colorante jaune, qui colore la peau comme l'acide picrique, se dépose en aiguilles brunes lorsque l'on concentre la dissolution aqueuse. Il fut impossible de l'analyser, parce qu'elle se trouvait en trop petite quantité. — Je versai la matière sur le filtre; il y resta une huile d'un brun sombre; pour l'obtenir à l'état de pureté, je plaçai l'entonnoir avec le filtre sur un matras, et je l'abandonnai dans un endroit chaud. Le liquide brun-sombre qui s'écoula peu à peu à travers le papier resta plusieurs jours sans cristalliser; il s'était seulement formé quelques aiguilles très-longues sur les parois du matras; la partie principale du contenu ne se solidifia pas, même à 10 degrés de froid; mais quand j'y eus jeté un cristal d'α-dinitrochlorbenzol, toute la masse se solidifia peu à peu en longues aiguilles.

Les extraits alcooliques recueillis en second lieu donnèrent, après la distillation de l'alcool, des produits très-différents de ceux des premiers extraits. — On obtint des flocons jaunes et des aiguilles jaunâtres qui, arrosés avec de la lessive de potasse, présentaient à peine la réaction de l'alizarine. — L'alcool enfin ne dissolvait qu'une très-petite quantité de matière; la plus grande partie de la masse obtenue par double décomposition de l'α-dinitrochlorbenzol avec de l'alizarate de potassium resta insoluble et difficilement attaquable, non-seulement par ce dissolvant, mais aussi par presque tous les dissolvants ordinaires.

Pour déceler la présence du chlorure de potassium dans ce reste d'un brun sale, difficilement soluble, je fis bouillir avec de l'eau. L'extrait aqueux, mélangé avec du nitrate d'argent, donna naissance à une grande quantité de chlorure d'argent, ce qui prouva qu'il y avait eu double décomposition. — Cette dissolution aqueuse était colorée en rouge; après un repos prolongé, elle laissa déposer un corps rosé; cette dissolution, additionnée de lessive de potasse, conservait sa couleur; mélangée avec de l'acide chlorhydrique, elle laissait déposer une poudre rouge que sa trop petite quantité ne permit pas d'étudier.

Le produit principal, très-difficilement soluble, obtenu par la réaction de l'α-dinithrochlorbenzol et de l'alizarate de potassium ne peut résister à l'acide sulfurique concentré; il s'y dissolvit en lui faisant prendre une coloration variable du rouge-jaune au rouge-sang. — Pour obtenir ce corps à l'état de pureté, on en ajoute une petite quantité à de l'acide sulfurique assez concentré, et l'on agite avec une baguette de verre jusqu'à ce que la dissolution soit complète; on fait alors couler ce liquide dans une grande quantité d'eau, en remuant constamment. On obtient ainsi le nouveau corps en flocons jaune-citron, généralement très-

purs. S'ils ne paraissaient pas encore d'un jaune pur, on répéterait l'opération. On lave le précipité sur le filtre, jusqu'à ce que les eaux de lavage soient complétement neutres, puis on le dessèche. On peut alors l'analyser sans plus tarder.

Parmi les divers corps obtenus par la réaction du dinitrochlorbenzol sur l'alizarate de potassium, j'en analysai deux.

Ce fut d'abord le corps jaune, floconneux, que j'obtins après avoir traité le contenu du tube par l'alcool, pour la troisième ou quatrième fois.

$0^{gr}.4666$ de substance donnèrent, par la combustion :

$$CO^2 = 0^{gr}.6193 = 0^{gr}.1689 \text{ de C} = 36^{gr}.2 \text{ pour 100 de C.}$$
$$H^2O = 0^{gr}.078 = 0^{gr}.00874 \text{ d'H} = 1^{gr}.85 \text{ — d'H.}$$

Or, l'éther d'alizarine dinitrophénylée donnerait :

54.5 pour 100 de C.
et 1.5 — d'H.

Le corps analysé ne répond donc nullement à cette composition; on est à bien meilleur titre fondé à le considérer comme un dinitrochlorbenzol, souillé par de l'alizarine, car la formule de ce benzol dinitrochloré correspond à :

C = 35.3 pour 100.
H = 1.5 —

En second lieu, je soumis à l'analyse le produit principal purifié par l'acide sulfurique concentré :

$0^{gr}.3186$ de matière donnèrent :

$$CO^2 = 0^{gr}.6864 = 0^{gr}.1872 \text{ de C.}$$
$$H^2O = 0^{gr}.087 = 0^{gr}.00966 \text{ d'H.}$$

	Trouvé. I	Trouvé. II
C =	58.7 pour 100.	58.7
H =	3.0 —	....

On a calculé pour la dinitrophénylalizarine :

C = 54.5 pour 100.
H = 2.1 —

et pour la monodinitrophénylalizarine :

C = 59.1 pour 100.
H = 2.45 —

On emploie $0^{gr}.4910$ de matière pour le dosage de l'azote ; la hauteur du baromètre étant de 742 millimètres et la température 8° centigrades, on a obtenu $39^{cc}.6$ de gaz. Des 742 millimètres de hauteur barométrique il fallait retrancher 186 millimètres pour la colonne de mercure du tube et 8 millimètres pour la tension de la vapeur d'eau. Le poids de l'azote, calculé d'après la formule :

$$\frac{39.6 \,.\, 548}{760\,(1 + 0.00367 \,.\, 8)} \times 0.0012562$$

est donc égal à $0^{gr}.034846988$; le rapport du poids de l'azote à celui de la matière est donc de 7.09 pour 100.

Trouvé.......... 7.09 pour 100.
Calculé......... 6.9 —

Des analyses précédentes il résulte que la réaction ci-dessus décrite du benzol dinitrochloré et de l'alizarate de potassium, même lorsque le premier de ces corps est en grand excès par rapport au second, donne surtout naissance à l'éther alizarique monodinitrophénylé dont la formule est :

$$C^{14}H^6O^2 \begin{cases} OH \\ O\,C^6H^3(NO^2)^2 \end{cases}$$

Outre cette expérience principale, j'en ai fait encore quelques autres; bien que je n'aie pas encore étudié complétement les produits qui se forment dans cette circonstance, je ne veux point omettre de les mentionner ici.

Pour obtenir l'éther alizarique monodinitrophénylé, conformément à l'équation :

$$C^{14}H^6O^2 \left\{ \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix} \right. + C^6H^3(NO^2)^2Cl = C^{14}H^6O^2 \left\{ \begin{matrix} OK \\ OC^6H^3(NO^2)^2 \end{matrix} \right. + KCl$$

j'ai enfermé dans un tube 5 grammes d'alizarate de potassium avec 3gr.2 de dinitrochlorbenzol et d'alcool. Le contenu change complétement de nature, lorsqu'on chauffe le tube pendant un jour, à 130 degrés, ce que j'ai fait en le plaçant dans le four à explosion. De longues aiguilles se déposent sur la paroi du tube de verre, pendant le refroidissement; la plus grande partie du contenu prend une couleur brunâtre.

Dans le troisième essai, les poids des substances réagissant les unes sur les autres étaient égaux. J'ai chauffé à 130 degrés 2 grammes d'alizarate de potassium avec 2 grammes d'α-dinitrochlorbenzol et de l'alcool dans un tube scellé. Les corps réagirent les uns sur les autres et il se forma un produit très-intéressant, qui se dissolvait dans l'eau et se déposait en longues aiguilles, par évaporation de ces dissolutions. Les aiguilles, traitées par la lessive de potasse, donnaient une solution d'un violet bleu, comme l'alizarine. Quand on y versait un acide, le corps se précipitait en flocons jaunâtres, mais on pouvait le redissoudre dans l'eau et le faire cristalliser une seconde fois.

Dans le dernier essai de ce genre, j'ai enfermé dans un tube un grand excès d'α-dinitrochlorbenzol et de l'alizarine pure et sèche, sans rien ajouter à ces deux substances, et j'ai chauffé de 110 à 200 degrés. Il s'est déposé de longues aiguilles sur les parois des tubes.

Éther α-dinitrophényloxyanthraquinonique.

$$C^{14}H^7O^2OC^6H^3(NO^2)^2$$

Quand on traite quelques grammes du sel de potassium de l'oxyantraquinone par de l'α-dinitrochlorbenzol, en tube fermé, à une température de 110 à 200 degrés, en ayant soin de mettre en présence des quantités de ces deux corps proportionnelles à leurs poids moléculaires, la couleur rouge de la dissolution de l'oxyantraquinone dans l'alcool disparaît facilement. Il se dépose sur les parois du tube une masse amorphe, jaune, mélangée çà et là d'une substance verdâtre ou noire.

On ne parvient pas, même en chauffant plus longtemps, à une température plus élevée, à faire disparaître ces corps noirâtres, dont l'aspect est semblable à celui de la poix, et l'on peut considérer comme terminée la réaction des deux corps mis en présence, lorsque la couleur rouge sang de l'alcool est complétement disparue.

Lorsqu'on ouvre les tubes, on n'observe qu'une pression très-faible; l'alcool qu'on en retire est coloré en jaune. On continue le traitement par ce dissolvant et l'on met à part les premiers extraits ainsi obtenus. Ils contiennent de l'oxyanthraquinone, un corps jaune, soluble dans l'eau, et un corps qui cristallise en aiguilles blanchâtres.

La matière colorante jaune contenue dans les premiers extraits se dissout dans l'eau pure ou acidulée par l'acide chlorhydrique avec une couleur jaune; mélangées avec les alcalis, les aiguilles qui cristallisent par évaporation de cette liqueur forment une nouvelle dissolution qui est jaune. Quand on chauffe entre deux verres de montre le résidu solide des premiers extraits alcooliques qui contiennent cette matière colorante, il se dépose sur le verre de montre supérieur des gouttes jaunâtres qui se condensent par refroidissement en larges aiguilles également jaunâtres. Le point de fusion des aiguilles déposées par la dissolution aqueuse est situé à peu près à 110° centigrades (indication non corrigée).

En renouvelant le traitement par l'alcool j'ai encore obtenu un éther α-dinitrophényloxyanthraquinonique un peu impur et d'un aspect brunâtre. Ce corps, purifié par l'alcool, finit par prendre une couleur jaune clair; ce produit purifié fond à 150 degrés; il est soluble dans l'éther et peut être purifié par ce dissolvant.

La méthode la plus rapide et la plus simple de purification consiste à dissoudre dans l'acide

sulfurique concentré et à précipiter par l'eau l'éther oxanthraquinonique, débarrassé par l'alcool des impuretés susdites. On obtient ainsi un précipité jaune clair que l'on rassemble sur un filtre et qu'on lave à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide filtré soit complétement neutre.

L'éther traité quelquefois seulement par l'alcool et précipité en flocons brunâtres est toujours impur, témoin le dégagement d'acide sulfureux (produit par la décomposition des impuretés), qui accompagne la dissolution dans l'acide sulfurique concentré. Si l'on continue la purification par l'alcool, jusqu'à ce que l'éther se colore en jaune, le dégagement d'acide sulfureux devient très-faible ; il finit par ne plus avoir lieu lorsqu'on redissout l'éther, à plusieurs reprises, dans l'acide sulfurique concentré. L'éther oxyanthraquinonique ainsi purifié fond de 162 à 164° centigrades (indication non corrigée); il ne se sublime pas; il fond pendant cet essai sur le verre de montre en une goutte brune, transparente, qui se condense par le refroidissement en une masse vitreuse, laquelle, traitée par l'alcool ou l'éther éthylique, se dissout et se dépose en flocons jaunes par évaporation du dissolvant; la potasse étendue bouillante attaque à peine cet éther ; cependant il se décompose par l'ébullition avec la lessive de potasse concentrée. La solution rouge-jaune est claire ou foncée, selon la quantité de matière dissoute ; additionnée d'acide, elle laisse déposer des flocons jaunes d'oxyanthraquinone.

J'ai fait les analyses suivantes pour déterminer la formule chimique de l'α-dinitrophényloxyanthraquinone.

1. — *Détermination du carbone et de l'hydrogène.*

Substance employée : $0^{gr}.2914$.

$CO^2 = 0^{gr}.6548 = 0^{gr}.1786$ de C.
$H^2O = 0^{gr}.0784 = 0^{gr}.0086$ d'H.

Trouvé.	Calculé.
61.3 pour 100 de C.	61.5 pour 100 de C.
2.9 — d'H	2.5 — d'H.

2. — *Détermination de l'azote.*

Substance employée : $0^{gr}.4057$.

Hauteur barométrique = $735^{mm}.7$
Température......... = 7° C.

A déduire la colonne de mercure et la tension de la vapeur d'eau = $221^{mm}.19$.

Le poids de l'azote se calcule d'après la formule :

$$G = \frac{36.7 . 515.51}{760(1 + 0.00367 . 7)} \times 0.0018562$$

ce qui donne :

$0^{gr}.0304$ d'azote,

ou :

7.4 pour 100,

Trouvé .... 7.4 pour 100 de N.
Calculé......... 7.1 —

En terminant ce Mémoire, je remercie M. le professeur Claus et M. le conseiller Babo, pour les conseils qu'ils m'ont donnés.

Fribourg-en-Brisgau, mars 1875.

DE L'ACTION ANTISEPTIQUE DE L'ACIDE SALICYLIQUE.

Par C. Neubauer.

SECOND MÉMOIRE (1).

Dans un premier Mémoire traitant de l'action antiseptique de l'acide salicylique, j'ai prouvé :

1° Que l'intensité de cette action est en rapport avec la quantité de germes de levûre en présence desquels se trouve l'acide salicylique ;

2° Que l'acide salicylique, même en proportion très-faible, est capable de ralentir et de diminuer notablement la croissance et la multiplication de la levûre ;

3° Que, pour tuer complétement la levûre, il faut proportionner la quantité d'acide salicylique à celle des cellules de levûre.

Les expériences que je vais rapporter n'ont eu d'autre objet que de confirmer les propositions précédentes.

Première série d'essais.

300 centimètres cubes d'un moût de vin du mont Néron, conservé par le chauffage, furent mélangés, le 14 décembre 1874, avec une goutte de levûre de vin très-légèrement trouble, dont 1 centimètre cube ne contenait que 0.00049 de substance sèche. Les quantités d'acide salicylique, ajoutées pour 50 centimètres cubes de ce moût, furent les suivantes :

N° 1.	Pas d'acide salicylique.	
— 2.	0gr.00035 d'acide salicylique.	
— 3.	0gr.0007	—
— 4.	0gr.0010	—
— 5.	0gr.0014	—
— 6.	0gr.0018	—

1000 litres de moût auraient donc contenu les quantités suivantes d'acide salicylique.

N° 1.	Pas d'acide salicylique.		
— 2.	7 grammes pour 1000 litres de moût.		
— 3.	14	—	—
— 4.	20	—	—
— 5.	28	—	—
— 6.	36	—	—

Le n° 1 était trouble, le 17 au matin, c'est-à-dire au bout de trois jours, et les cellules de levûre s'accroissaient rapidement. La fermentation commença dans l'après-midi du même jour.

Le n° 2 se troubla également le 17, et les cellules de levûre grandirent comme celles du n° 1 ; le n° 3, par contre, ne commença à se troubler que le 18.

Les nos 4, 5 et 6 ne présentaient encore aucune trace de fermentation, le 6 janvier, c'est-à-dire au bout de vingt-trois jours.

L'essai fut interrompu le 6 janvier et l'on dosa la levûre.

Le n° 1, sans acide salicylique, donna............................ ...	0gr.247	de levûre.
— 2, avec 7 grammes d'acide salicylique pour 1000 litres, donna.	0gr.197	—
— 3, avec 14 — — —	0gr.126	—

Cet essai, dans lequel on ne sema que très-peu de levûre, confirme donc ce fait déjà connu que des quantités d'acide relativement faibles suffisent par tuer complétement des traces de

(1) Voir *Moniteur scientifique*, mars 1875, p. 241.

germes de levûre ; il prouve, de plus, que l'accroissement de quantités égales de levûre, pendant des temps égaux, dépend des quantités d'acide salicylique en présence desquelles se trouve cette levûre.

Deuxième série d'essais.

1500 centimètres cubes de moût conservé furent mélangés, le 26 février 1875, avec 1 centimètre cube d'un moût en fermentation active et dans lequel se trouvaient beaucoup de cellules qui grandissaient rapidement. On ajouta, par 200 centimètres cubes, les quantités suivantes d'acide salicylique :

N° 1.	200 centimètres cubes restèrent sans acide salicylique.			
— 2.	200 centimètres cubes reçurent		0gr.002	d'acide salicylique.
— 3.	200	—	0gr.004	—
— 4.	200	—	0gr.008	—
— 5.	200	—	0gr.012	—
— 6.	200	—	0gr.016	—
— 7.	200	—	0gr.020	—

1000 litres de moût auraient donc contenu les quantités suivantes d'acide salicylique :

N° 1.	Pas d'acide salicylique.		
— 2.	10 grammes	d'acide salicylique	par 1000 litres de moût.
— 3.	20	—	—
— 4.	40	—	—
— 5.	60	—	—
— 6.	80	—	—
— 7.	100	—	—

Le 1er mars, trois jours, par conséquent, après l'ensemencement, on observa que les cellules de levûre, depuis le n° 1 jusqu'au n° 5, croissaient et se multipliaient. Le 2 mars, au matin, la fermentation était assez vive dans les liquides des nos 1, 2 et 3; elle était faible, au contraire, dans ceux des nos 4 et 5. Le même jour aussi, la levûre commençait à grandir dans le liquide n° 6; mais la fermentation n'était pas encore assez sensible. Dans le n° 7, je n'observai ni croissance de la levûre, ni fermentation ; le moût était encore complétement intact.

Le 2 mars, j'ajoutai aux liquides des nos 2, 3, 4 et 5, une nouvelle quantité d'acide salicylique : 0gr.004. Les proportions entre le moût et l'acide salicylique étaient dès lors les suivantes :

		Acide salicylique.		Acide salicylique
N° 1.	0.			
— 2.	Pour 200 centimètres cubes de moût.	0gr.006.	Pour 1000 litres de moût.	30 grammes.
— 3.	Pour 200 —	0gr.008.	Pour 1000 —	40 —
— 4.	Pour 200 —	0gr.012.	Pour 1000 —	60 —
— 5.	Pour 200 —	0gr.016.	Pour 1000 —	80 —

Le 3 mars, au matin, les liquides numérotés 2, 3, 4 et 5, étaient encore en pleine fermentation. Ce phénomène apparaissait faiblement dans le moût n° 6. Le 12 mars, j'ajoutai 0gr.004 d'acide salicylique au moût.

Voici quelles étaient en ce moment les proportions de moût et d'acide :

		Acide salicylique.		Acide salicylique.
N° 1.	Pas.			
— 2.	Pour 200 centimètres cubes de moût.	0gr.010.	Pour 1000 litres de moût.	50 grammes.
— 3.	Pour 200 —	0gr.012.	Pour 1000 —	60 —
— 4.	Pour 200 —	0gr.016.	Pour 1000 —	80 —
— 5.	Pour 200 —	0gr.020.	Pour 1000 —	100 —
— 6.	Pour 200 —	0gr.020.	Pour 1000 —	100 —

Le 3 mars, c'est-à-dire au bout de cinq jours, le moût n° 7 ne présentait encore aucune trace de croissance cellulaire, ni de fermentation.

Ces doses d'acide salicylique ayant été impuissantes à arrêter la fermentation, j'ajoutai, le soir du 3 mars, une nouvelle dose de 0gr.004 de cet acide aux moûts numéros 2, 3, 4, 5 et 6. Le 4 mars, la fermentation était encore assez vive dans les moûts n° 2, 3, 4 et 5; elle était

faible, au contraire, dans le n° 6. Sept jours plus tard, le n° 7, à son tour, présenta de légères traces de fermentation. J'ajoutai aux numéros 2 et 5 une nouvelle dose de 0gr.004 d'acide salicylique; j'en ajoutai une de 0gr.008 au n° 6. Dans le n° 7, l'acide salicylique fut porté de 0gr.02 à 0gr.04, c'est-à-dire doublé.

Le 4 mars, les proportions étaient donc les suivantes :

		Acide salicylique.		Acide salicylique.
N° 1.	0.			
— 2.	Pour 200 centimètres cubes de moût.	0gr.018.	Pour 1000 litres de moût.	90 grammes.
— 3.	Pour 200 —	0gr.020.	Pour 1000 —	100 —
— 4.	Pour 200 —	0gr.028.	Pour 1000 —	120 —
— 5.	Pour 200 —	0gr.032.	Pour 1000 —	140 —
— 6.	Pour 200 —	0gr.032.	Pour 1000 —	160 —
— 7.	Pour 200 —	0gr.040.	Pour 1000 —	200 —

Ces quantités d'acide salicylique ne furent pas encore suffisantes pour arrêter complétement la fermentation. J'ajoutai donc, le 5 mars, à chaque numéro, une nouvelle dose d'acide salicylique; mais cette fois cette dose était de 0gr.02. J'atteignis ainsi le résultat cherché.

Voici quelles étaient en ce moment les proportions de moût et d'acide :

		Acide salicylique.		Acide salicylique.
N° 1.	0.			
— 2.	Pour 200 centimètres cubes de moût.	0gr.038.	Pour 1000 litres de moût.	190 grammes.
— 3.	Pour 200 —	0gr.040.	Pour 1000 —	200 —
— 4.	Pour 200 —	0gr.044.	Pour 1000 —	220 —
— 5.	Pour 200 —	0gr.048.	Pour 1000 —	240 —
— 6.	Pour 200 —	0gr.052.	Pour 1000 —	260 —
— 7.	Pour 200 —	0gr.060.	Pour 1000 —	300 —

La fermentation cessa bientôt; il fut donc possible d'arrêter l'expérience, le 17 mars, lorsque tous les liquides se furent éclaircis, c'est-à-dire au bout de dix-neuf jours.

Dans le n° 1, la levûre présentait une belle couleur claire, tandis que, dans les liquides mélangés d'acide salicylique, elle avait pris une teinte brunâtre.

Les essais précédents ayant déjà prouvé que les quantités de levûre formées pendant des temps égaux dépendaient des quantités d'acide salicylique en présence, je négligeai, dans cette série d'essais, le dosage de la levûre, et je me contentai de déterminer le degré de fermentation de chacun des liquides soumis à l'expérimentation.

A cet effet, les liquides fermentés furent amenés à un volume égal, de 250 centimètres cubes, et j'en déterminai le poids spécifique. Je chassai ensuite l'alcool par évaporation et je rétablis le volume primitif; puis je déterminai le poids spécifique de ce liquide désalcoolisé. La différence des deux densités permet de se rendre compte de la marche de la fermentation.

Je trouvai les résultats suivants :

Numéros.	Poids spécifique du liquide avec alcool.	Poids spécifique du liquide sans alcool.	Degrés correspondants (Œchsle).	Quantités d'acide salicylique ajoutées pour 200 centimètres cubes de moût.	Quantité d'acide salicylique pour 1000 litres.	Différence des poids spécifiques.
1	0.9972	1.0086	8°.6	»	»	114
2	1.0042	1.0151	15°.1	0gr.038	190 grammes.	109
3	1.0060	1.0160	16°	0gr.040	200 —	100
4	1.0138	1.0223	22°.3	0gr.044	220 —	85
5	1.0155	1.0245	24°.5	0gr.048	240 —	90
6	1.0264	1.0340	34°	0gr.052	260 —	76
7	1.0408	1.0455	45°.5	0gr.060	300 —	47

Les essais antérieurs avaient déjà prouvé que l'accroissement de la levûre, dans un temps donné, diminue lorsque la quantité d'acide salicylique augmente, toutes autres circonstances étant égales d'ailleurs; la série d'essais rapportée plus haut prouve qu'il en est de

même du degré de fermentation. Nous voyons partout que les poids spécifiques des liquides exempts d'alcool augmentent avec la teneur en acide salicylique. Ainsi, il y a entre la densité du liquide alcoolique et celle du liquide non alcoolique du n° 1, tous deux exempts d'acide salicylique, une différence de 0.9972 à 1.0086, c'est-à-dire de 114, tandis que les poids spécifiques du liquide alcoolique et du liquide non alcoolique du n° 7 (liquides dans lesquels la quantité d'acide salicylique atteint son maximum) sont représentés par le nombre 1.0408 et 1.0455, dont la différence n'est que de 47.

Cette série d'essais prouve aussi (ce qui avait déjà été démontré par un certain nombre d'expériences antérieures) que la quantité d'acide salicylique nécessaire pour empêcher la fermentation est en rapport avec la quantité de cellules de levûre contenues dans le liquide; elle prouve enfin que, pour arrêter une fermentation déjà commencée, lorsque la levûre semée dans un liquide y grandit et s'y multiplie rapidement, il est nécessaire de ne pas ménager l'acide salicylique et de l'employer à doses relativement considérables.

L'acide salicylique ne servira donc pas à arrêter la fermentation d'un vin dans lequel les cellules de levûre germent et se multiplient encore; mais on l'emploiera pour protéger les vins déjà formés contre tout développement ultérieur de germes de levûre et empêcher ainsi les arrière-fermentations qui sont si désagréables, surtout quand elles se produisent dans des vins en bouteilles. Les expériences suivantes furent entreprises pour donner à ces résultats une nouvelle confirmation.

Troisième série d'essais.

Je me servis pour ces essais de moût conservé de 1873, provenant de vignobles du mont Néron.

L'analyse fournit les indications suivantes :

Matière extractive déterminée par évaporation.	20.75	pour 100.
Sucre, par la méthode de Fehling...........	16.89	—
Acide libre................................	1.16	—
Azote......................................	0.0791	—
Matières minérales.........................	0.344	—
Poids spécifique...........................	1.0834	—
Degrés saccharimétriques de Balling........	20.2	—

Une partie de ce moût fut mélangée, le 20 mars, avec de la levûre de vin et de l'acide salicylique dans les proportions suivantes. Je pris 200 centimètres cubes de moût pour chacun de ces essais :

N° 1. — Dans 200 centimètres cubes, je versai une goutte d'un moût en forte fermentation et pas d'acide salicylique.

N° 2. — Dans 200 centimètres cubes, je versai une goutte du même moût en forte fermentation et 0gr.020 d'acide salicylique.

N° 3. — Dans 200 centimètres cubes, je versai 2 gouttes du même moût et 0gr.02 d'acide salicylique.

N° 4. — Dans 200 centimètres cubes, je versai 3 gouttes du même moût et 0gr.02 d'acide salicylique.

Dès le matin du 22, le n° 1 présentait un trouble manifeste; le microscope permettait de reconnaître de nombreuses cellules de levûre qui germaient rapidement. Les nos 2, 3, 4, étaient encore aussi clairs qu'au commencement.

Le n° 1 commença à fermenter le 23, lorsque déjà la levûre s'était considérablement multipliée et qu'elle formait un dépôt au fond du matras. Les nos 2, 3 et 4, présentèrent de la croissance, mais pas de fermentation.

Les premières traces de fermentation se manifestèrent le 24, au soir, dans le n° 4. Il se forma un peu d'écume à la surface. Comme ce n° 4 avait reçu plus de levûre que les autres (3 gouttes), j'y ajoutai le 25, au matin, 0gr.02 d'acide salicylique, c'est-à-dire autant que j'en avais déjà versé.

Le n° 4 contenait donc, le 25, 0gr.04 d'acide salicylique, correspondant à 200 grammes par 1000 litres de moût. Le n° 3, contenant 2 gouttes de levûre, commença à fermenter légère-

ment le 25, dans l'après-midi, et le n° 2, qui en contenait 2 gouttes, ne montra de faibles indices de fermentation que le 26 au matin. A ces deux épreuves, j'ajoutai encore 0gr.02 d'acide salicylique.

Tandis que, dans le n° 1, la fermentation prenait son cours normal et que la levûre se multipliait en quantité considérable, la fermentation, au contraire, ne faisait pas de progrès dans les autres vaisseaux qui contenaient maintenant 0gr.04 d'acide salicylique pour 200 centimètres cubes de moût, quantité correspondant à 200 grammes pour 1000 litres. Le 1er avril, c'est-à-dire douze jours plus tard, tous les liquides s'étaient éclaircis et possédaient les poids spécifiques suivants :

N° 1. —	Sans acide salicylique et mélangé d'une goutte de levûre............	1.002
— 2. —	Additionné de 0gr.04 d'acide salicylique et d'une goutte de levûre....	1.0645
— 3. —	— et de deux gouttes de levûre.	1.0566
— 4. —	— et de trois gouttes de levûre.	1.0645

Comme le poids spécifique du moût primitif était 1.0834, l'atténuation apparente que les liquides avaient éprouvée à la date du 1er avril se calcule d'après la formule $p - m$, dans laquelle p désigne le degré saccharimétrique primitif, et m le degré saccharimétrique des liquides fermentés.

N° 1. — Poids spécifique du liquide fermenté = 1.002 — 0.500 pour 100 de matière extractive.
Atténuation apparente = donc 20.2 — 0.5 = **19.7**.

N° 2. — Poids spécifique du liquide fermenté = 1.0645 = 15.721 pour 100 de matière extractive.
Atténuation apparente = 20.2 — 15.721 = **4.48**.

N° 3. — Poids spécifique du liquide fermenté = 1.0566 = 13.857 pour 100 de matière extractive.
Atténuation apparente = 20.2 — 13.857 = **6.34**.

N° 4. — Poids spécifique du liquide fermenté = 1.0645 = 15.721 pour 100 de matière extractive.
Atténuation apparente = 20.2 — 15.721 = **4.48**.

Chaque liquide, à l'exception du n° 1, reçut ensuite, le 1er avril, une nouvelle addition de 3 gouttes de liquide contenant de la levûre. Il ne se produisit plus de fermentation sensible; le 12, tous les liquides s'étaient éclaircis. L'expérience fut alors interrompue et je déterminai les poids spécifiques des liquides avec alcool et sans alcool.

Je trouvai les résultats suivants :

	Avec alcool.	Sans alcool.
N° 1.	1.000	1.0154
— 2.	1.0310	1.0410
— 3.	1.0354	1.0435
— 4.	1.0330	1.0420

On connaît le degré saccharimétrique primitif de ce moût. Il est égal à 20.2 pour 100. On peut donc, d'après ces déterminations, calculer le véritable degré de fermentation des divers liquides, d'après la formule :

$$\frac{p}{p-1} = \frac{1}{v'}$$

d'où :

$$v' = \frac{p-n}{p}$$

Dans ces formules, p est le degré saccharimétrique du moût primitif, n le degré saccharimétrique du liquide fermenté et exempt d'alcool.

Si la fermentation avait été complète, on aurait $n = 0$, et le véritable degré de fermentation serait, dans ce cas, $\frac{p-n}{p} = 1$. Mais on sait par expérience que le sucre de canne, même le plus pur, ne se transforme pas complétement par la fermentation en acide carbonique et en alcool; de sorte que le degré de fermentation n'est jamais égal à 1. Il est toujours exprimé par une fraction.

Cette fraction sera d'autant plus grande, elle se rapprochera de 1 d'autant plus que la fermentation aura été poussée plus loin. Un degré de fermentation de 0.7 indiquera donc, par

exemple, que 70 pour 100 des degrés saccharimétriques primitifs du moût en fermentation sont disparus par l'effet de la fermentation alcoolique, et qu'il est resté 30 pour 100 pour le liquide exempt d'alcool.

Les déterminations rapportées plus haut permettent de calculer dans notre expérience les degrés de fermentation suivants :

N° 1.	0.809	=	80.9 pour 100.
— 2.	0.498	=	49.8 —
— 3.	0.468	=	46.8 —
— 4.	0.486	=	48.6 —

Cette série d'essais met donc en évidence, comme les précédentes, de la manière la plus frappante, les propriétés antiseptiques de l'acide salicylique.

ESSAIS RELATIFS AU MYCODERMA VINI ET AU MYCODERMA ACETI.

Pour le premier de ces essais, je fis usage d'un vin rouge de 1874, qui avait déjà pris un léger goût de vinaigre pendant une fermentation conduite sans précaution.

Je mélangeai plusieurs portions de 100 centimètres cubes de ce vin avec diverses quantités d'acide salicylique et je semai ensuite du *mycoderma vini.*

Le tableau suivant indique le rapport dans lequel se fit le mélange d'acide salicylique :

N° 1. — Pas d'acide salicylique, mais semis de *mycoderma vini.*

— 2. — 100	centimètres cubes avec	0gr.002	d'acide salicylique.	Pour 1000	litres.	20	grammes.
— 3. — 100	—	0gr.004	—	Pour 1000	—	40	—
— 4. — 100	—	0gr.006	—	Pour 1000	—	60	—
— 5. — 100	—	0gr.008	—	Pour 1000	—	80	—
— 6. — 100	—	0gr.010	—	Pour 1000	—	100	—

Les quantités d'acide salicylique ajoutées ne suffirent point pour empêcher le développement du *mycoderma.* Peu à peu, les liquides se couvrirent d'une couche de *mycoderma vini.* Au bout de quelque temps, il fut possible de reconnaître au microscope des *mycoderma aceti* qui s'accrurent peu à peu en proportion considérable, se mélangèrent aux *mycoderma vini* et finirent par les refouler complétement. Ces *mycoderma aceti* correspondaient exactement aux figures des planches 2, 3 et 4, de l'excellent ouvrage de Pasteur, intitulé : *Études sur le vin,* figures qui représentent les aspects successifs sous lesquels se présente le vin dans le cours de la fermentation acétique.

Le vin contenait 7.73 pour 100 d'alcool et 0.45 pour 100 d'acide. Le 22 mars, après l'avoir abandonné pendant dix-neuf jours dans un vase ouvert, j'interrompis l'expérience, et, dans chaque vase, je titrai l'acide acétique.

Je trouvai les résultats suivants :

					Acide acétique. Pour 100.
Le n° 1, sans acide acétique, contenait				......	5.12
— 2, additionné de	0gr.002	d'acide salicylique	pour 100 centimètres cubes de vin,	contenait	4.86
— 3, —	0gr.004	—	—	contenait	4.62
— 4, —	0gr.006	—	—	contenait	4.08
— 5, —	0gr.008	—	—	contenait	3.38
— 6, —	0gr.010	—	—	contenait	2.45

Ces nombres prouvent que l'acide salicylique, tout en ralentissant notablement la fermentation acétique, ne l'avait pas empêchée, et même, dans le n° 6, contenant 100 grammes d'acide salicylique pour 1000 litres de vin, la fermentation acétique était déjà très-avancée.

2° Le 23 mars, je fis de nouveaux essais avec ce même vin si disposé au développement du *mycoderma vini* et du *mycoderma aceti.* J'ajoutai les quantités suivantes d'acide salicylique :

N° 1. Pas d'acide salicylique.

— 2. Pour 100	centimètres cubes de vin,	0gr.014	d'acide salicylique,	soit 140	grammes	pour 1000 litres.
— 3. Pour 100	—	0gr.016	—	soit 160	—	—
— 4. Pour 100	—	0gr.018	—	soit 180	—	—
— 5. Pour 100	—	0gr.020	—	soit 200	—	—

Je n'ajoutai point de nouvelle quantité de *mycoderma*, car ce vin ayant séjourné dans des bouteilles entamées présentait un goût incontestable d'acide salicylique. L'acide avait déjà augmenté de 0.45 à 0.504 pour 100.

Le 1[er] avril, c'est-à-dire lorsque le vin eut été, pendant sept jours, abandonné à l'air libre, il contenait déjà les quantités d'acide énoncées ci-dessous :

N° 1. — 0.84	pour 100 d'acide	acétique ;	couvert de *mycoderma aceti.*
— 2. — 0.61	—	—	—
— 3. — 0.49	—	—	—
— 4. — 0.78	—	—	—
— 5. — 0.81	—	—	—

Le 8, c'est-à-dire après seize jours de contact avec l'air ambiant, on constatait les résultats suivants :

N° 1. — Sans acide salicylique.			
— 2. — Avec 140 grammes d'acide salicylique pour 1000 litres.		4.2	pour 100 $\overline{A}$.
— 3. — Avec 160 —	—	3.6	—
— 4. — Avec 180 —	—	4.1	—
— 5. — Avec 200 —	—	4.0	—

200 grammes d'acide salicylique pour 1000 litres de ce vin, qui, avant l'expérience, présentait déjà un goût sensible d'acide salicylique, ne furent donc point suffisants pour empêcher le développement du *mycoderma aceti* et la fermentation acétique provoquée par ce dernier.

On voit donc qu'il faut des quantités relativement considérables d'acide salicylique pour arrêter une fermentation acétique déjà commencée. De même que, pour combattre la fermentation alcoolique, la quantité d'acide salicylique nécessaire pour combattre la fermentation acétique paraît être en rapport avec la proportion de germes de champignons contenus dans le liquide.

3° Pour cette série d'essais, on se servit d'un vin blanc autrichien contenant 0.43 pour 100 d'acide et 8.03 pour 100 d'alcool.

Le 3 mars, on mélangea ce vin, par doses de 100 centimètres cubes, avec des quantités diverses d'acide salicylique, et on y sema de ce même *mycoderma vini* qui avait servi dans la première série d'essais.

Voici dans quelle proportion se fit le mélange d'acide salicylique :

N° 1. — 100 centimètres cubes sans acide salicylique.						
— 2. — 100 centimètres cubes avec	0gr.002	d'acide salicylique,	soit	20	grammes	pour 1000 litres.
— 3. — 100 —	0gr.004	—	soit	40	—	—
— 4. — 100 —	0gr.006	—	soit	60	—	—
— 5. — 100 —	0gr.008	—	soit	80	—	—
— 6. — 100 —	0gr.010	—	soit	100	—	—

Sur les liquides des n[os] 1, 2 et 3, il se développa peu à peu des quantités notables de *mycoderma vini* ; il s'en développa beaucoup moins sur le n° 4. Peu à peu, du *mycoderma aceti* se mélangea au *mycoderma vini*, comme dans les expériences précédentes, et le premier finit par refouler complétement le second.

Je ne vis point de champignons se développer dans les liquides des n[os] 5 et 6.

Le 22 mars, je titrai l'acide acétique de ces divers liquides : ils avaient donc été abandonnés dix-neuf jours au contact de l'air. Voici les résultats de ces titrages :

N° 1. — 100 centimètres cubes, sans acide salicylique.........			3gr.92	pour 100	d'acide acétique.
— 2. — 100 centimètres cubes avec	0gr.002	d'acide salicylique.	3gr.64	—	—
— 3. — 100 —	0gr.004	—	1gr.80	—	—
— 4. — 100 —	0gr.006	—	0gr.49	—	—
— 5. — 100 —	0gr.008	—	} 0gr.465	pour 100	d'acide tartrique.
— 6. — 100 —	0gr.010	—			

80 à 100 grammes d'acide salicylique pour 1000 litres de ce vin, abandonnés au contact de l'air, c'est-à-dire dans des conditions très-défavorables, furent donc suffisants pour empêcher pendant longtemps le développement du *mycoderma vini* et du *mycoderma aceti*.

Je fis un nouveau titrage le 21 mars. Les liquides des divers matras avaient donc été abandonnés pendant vingt-huit jours au contact de l'air. Je trouvai les résultats suivants :

N° 1. — 100 centimètres cubes sans acide salicylique				6.6 pour 100 d'acide acétique.
— 2. — 100 centimètres cubes avec		$0^{gr}.002$	d'acide salicylique.	5.4 — —
— 3. — 100	—	$0^{gr}.004$	—	5.3 — —
— 4. — 100	—	$0^{gr}.006$	—	4.8 — —
— 5. — 100	—	$0^{gr}.008$	—	0.6 pour 100 d'acide tartrique.
— 6. — 100	—	$0^{gr}.010$	—	0.465 — —

A la date du 20 avril, le vin des matras 5 et 6 ayant subi l'exposition à l'air pendant quarante-huit jours, s'était peu à peu recouvert d'une couche de *mycoderma vini*; mais, même dans ces conditions défavorables pour le vin, l'acétification n'avait fait que des progrès très-faibles. Le titrage, opéré le 20 avril, donna les résultats suivants :

N° 5. — 100 centimètres cubes mélangés avec $0^{gr}.008$ d'acide salicylique = 0.80 pour 100 d'acide tartrique ou 0.648 pour 100 d'acide acétique.

N° 6. — 100 centimètres cubes mélangés avec $0^{gr}.001$ d'acide salicylique donnèrent 0.614 pour 100 d'acide tartrique correspondant à $0^{gr}.582$ d'acide acétique.

4° Le 26 mars, ce même vin blanc autrichien, contenant 0.43 pour 100 d'acide et 8.03 pour 100 d'alcool, fut mélangé avec de l'acide salicylique dans les proportions suivantes :

N° 1. — 100 centimètres cubes sans acide salicylique.						
— 2. — 100 centimètres cubes avec		$0^{gr}.005$	d'acide salicylique,	soit 50	grammes par	1000 litres.
— 3. — 100	—	$0^{gr}.010$	—	soit 100	—	—
— 4. — 100	—	$0^{gr}.015$	—	soit 150	—	—
— 5. — 100	—	$0^{gr}.020$	—	soit 200	—	—
— 6. — 100	—	$0^{gr}.025$	—	soit 250	—	—

J'ajoutai ensuite à chacun de ces échantillons 5 gouttes d'un vin rouge très-riche en *mycoderma aceti* et déjà complétement tourné en vinaigre.

Le 8 avril, après treize jours d'exposition à l'air, les liquides des nos 1 et 2 se recouvrirent d'une couche assez légère de *mycoderma vini*. Le 13, après dix jours d'exposition, je reconnus au microscope, à la surface du liquide du n° 1, un mélange de *mycoderma vini* et de *mycoderma aceti*. L'odeur, elle aussi, trahissait le commencement de la formation d'acide acétique. Le même jour, le *mycoderma vini* du n° 2 était encore complétement exempt de *mycoderma aceti*.

Je fis les premiers titrages le 13 avril, dix-sept jours après le commencement de l'expérience. Voici les résultats de ces titrages :

N° 1. — 100 centimètres cubes, ensemencés avec du *mycoderma aceti*, s'étaient recouverts d'une couche de champignons consistant en *mycoderma vini* et *mycoderma aceti*. La quantité d'acide acétique était de 1.216 pour 100.

N° 2. — 100 centimètres cubes, ensemencés avec du *mycoderma aceti* et additionnés de $0^{gr}.005$ d'acide salicylique, s'étaient recouverts d'une couche légère de *mycoderma vini* et ne contenaient que 0.48 pour 100 d'acide.

Les liquides des nos 3, 4, 5 et 6, ensemencés avec du *mycoderma aceti* et contenant 10, 15, 20 et 25 milligrammes d'acide salicylique par 100 centimètres cubes, étaient complétement clairs; on ne découvrait aucune trace de champignons à leur surface; la quantité d'acide était de 0.48 pour 100.

Le 20 avril, c'est-à-dire après vingt-cinq jours de repos, on recommença les titrages :

N° 1. — Recouvert d'une couche de *mycoderma aceti*. Il contenait 3.8 pour 100 d'acide acétique.

N° 2. — Recouvert d'une couche de *mycoderma vini*. 0.48 pour 100 d'acide acétique.

Nos 3, 4, 5 et 6. — Pas de couche superficielle de champignons. Les liquides avaient conservé leur limpidité. La quantité d'acide n'avait pas augmenté. Elle était de 0.43 pour 100, après comme avant l'expérience.

Des quantités d'acide salicylique comprises entre 100 et 250 grammes pour 1000 litres de vin avaient complétement empêché le développement ultérieur du *mycoderma aceti* que l'on

avait semé assez abondamment. La qualité du vin exerce incontestablement sur ce développement une influence assez considérable.

Pour cette série d'essais, je me servis d'un vin léger de la Moselle, de 1874. Ce vin était si disposé à fermenter que la surface du liquide, dans une bouteille entamée, se recouvrit en quelques jours d'une pellicule épaisse de *mycoderma vini.*

L'analyse donna les résultats suivants :

Alcool................	6.62	pour 100.
Acide..................	0.61	—
Matières minérales......	0.143	—
— extractives.....	1.76	—

Le 23 mars, sans semer de *mycoderma vini,* j'ajoutai de l'acide salicylique dans les proportions indiquées ci-dessous :

N° 1. — 100	centimètres cubes.	Pas d'acide salicylique.				
— 2. — 100	centimètres cubes.	$0^{gr}.004$	d'acide salicylique,	soit	40	grammes.
— 3. — 100	—	$0^{gr}.008$	—	soit	80	—
— 4. — 100	—	$0^{gr}.012$	—	soit	120	—
— 5. — 100	—	$0^{gr}.016$	—	soit	160	—
— 6. — 100	—	$0^{gr}.020$	—	soit	200	—

Le 26 (trois jours plus tard), le microscope permettait de reconnaître des cellules de *mycoderma vini* qui bourgeonnaient rapidement à la surface du vin n° 1 (sans acide salicylique).

Le 8 avril, après seize jours d'exposition à l'air, les vins n^{os} 1 et 2 s'étaient recouverts chacun d'une couche épaisse et plissée de *mycoderma vini,* tandis que les vins des n^{os} 3, 4, 5 et 6 se sont conservés jusqu'aujourd'hui 25 avril, c'est-à-dire depuis quatre semaines accomplies, tout en restant exposés à l'air, et qu'il ne s'y est développé ni *mycoderma vini* ni *mycoderma aceti.*

De toutes les observations sur l'action antiseptique de l'acide salicylique que j'ai publiées jusqu'à ce jour, il résulte que ce corps possède à ce point de vue une valeur incomparable et qu'il est appelé à jouer un grand rôle dans l'industrie du vin. Cependant, les résultats de ces recherches ne permettent pas de douter que l'acide salicylique ne soit plutôt propre à empêcher les arrière-fermentations qu'à arrêter le cours des maladies des vins ou à les guérir.

C'est avec raison que l'on cherche aujourd'hui à prévenir les maladies, plutôt qu'à les guérir ; et cette tâche devient facile dès qu'on en connaît les causes. Ce principe, applicable à l'homme, l'est également au vin. Les maladies de cette précieuse boisson disparaîtront quand on aura soin d'écarter dès le début les influences défavorables, en conduisant convenablement la fermentation et en soumettant le vin, dans la cave, à un traitement convenable, fondé sur les théories scientifiques. Sinon, l'on verra toujours, en dépit de l'acide salicylique, le vin subir toutes sortes de maladies, de même que, malgré les progrès de la médecine, le typhus fait tous les ans un grand nombre de victimes.

Le producteur et le marchand de vin capable d'apprécier sainement la question comprendront donc qu'il est impossible à la science de donner des recettes générales et infaillibles pour le traitement des vins en cave par l'acide salicylique, et que les charlatans ou les spéculateurs sont seuls capables d'afficher de pareilles prétentions.

Quant à moi, je ne puis répondre que par les déclarations suivantes à toutes les lettres qui m'ont été adressées de toutes les parties de l'Allemagne, de l'Autriche, de la Hongrie et même de l'Amérique, et dans la plupart desquelles on me demandait des recettes précises, sans me renseigner sur la nature des vins :

1° L'acide salicylique n'est pas propre au traitement d'un vin encore en fermentation, parce qu'il faut des quantités d'acide relativement considérables ;

2° On peut prévoir que l'acide salicylique rendra de grands services lorsqu'on le mélangera à des vins limpides et parvenus à leur complet développement ; il permettra de les conserver dans la cave d'une manière si parfaite que l'on pourra sans crainte retourner les bouteilles ;

3° L'acide salicylique est excellent pour prévenir beaucoup de maladies du vin ; mais il ne peut servir à rétablir complétement des vins dont la maladie est déjà avancée ;

4° Il est difficile d'indiquer par des recettes générales et infaillibles les quantités d'acide salicylique nécessaires pour protéger une quantité donnée de vin, 1000 litres, par exemple, contre toutes les chances de maladies. La raison en est simple, car ces maladies dépendent surtout de la qualité des vins, de la plus ou moins grande quantité d'alcool, de ferments, de cellules de levûre qu'ils renferment, ainsi que de la présence des *mycoderma vini* et des *mycoderma aceti* qu'ils pouvaient renfermer déjà ;

5° Les producteurs et les marchands de vin devront commencer par faire des essais en petit, avant de traiter par l'acide salicylique une grande quantité de vin.

Pour faire ces essais, on mélangera des vins en bouteille avec des quantités croissantes d'acide salicylique, de 0gr.02 à 0gr.06 ; puis on soumettra ces bouteilles, debout ou couchées, aux influences les plus variées, au froid, au chaud, au soleil et à l'ombre, et, au bout de quelque temps, on en examinera le contenu. L'acide salicylique n'est pas soluble dans l'eau, mais il se dissout, au contraire, très-aisément et abondamment dans l'alcool pur. Je dissous 2 grammes d'acide salicylique dans 100 centimètres cubes d'alcool exempt de tout mauvais goût, et je verse dans chaque bouteille de vin 1 à 3 centimètres cubes de cette dissolution, soit 0gr.02 à 0gr.06 d'acide salicylique, pour en étudier l'effet sur le vin dans des conditions différentes. Le résultat de ces premiers essais, qui sont indispensables, permettra de juger de ce qu'il y a à faire en grand.

Je sais bien que la bonne exécution de ces expériences et l'appréciation des résultats acquis exige un certain degré de science et l'habitude des observations exactes, telles qu'on les fait en s'aidant des méthodes de recherches usitées dans les sciences naturelles, et surtout dans la physique et la chimie. Malheureusement, les sciences exactes n'ont pas encore pénétré chez le producteur ni chez le marchand de vin, bien qu'ils soient l'un et l'autre, du matin au soir et d'année en année, au vignoble, au pressoir et à la cave, entourés de phénomènes chimiques.

La plupart des vignerons et des marchands de vin sont complétement étrangers à l'étude de la chimie ; c'est elle, à leur avis, qui est la cause unique de toutes les altérations du vin. La science repousse énergiquement ces accusations, car si les manipulations du vin dégénèrent si souvent entre les mains de ceux qui les pratiquent en grand, c'est précisément parce qu'ils sont appelés à mettre en œuvre des procédés chimiques et des plus délicats, tels que ceux dont l'objet est de déterminer la fermentation.

Nos grands laboratoires sont peuplés des adeptes des industries les plus diverses ; l'agriculture nous envoie un plus faible contingent, mais c'est chose rare que d'y voir un vigneron ou un marchand de vin. Il est vrai qu'on n'apprend pas dans un laboratoire la manière de traiter les vins en cave, comme on y apprend à fabriquer le savon ; mais on y prend l'habitude de l'expérimentation scientifique, le talent d'observation s'éveille et se fortifie ; on apprend à reconnaître les substances dont on sera plus tard entouré, à observer les phénomènes dont on provoquera plus tard l'apparition ; enfin, le futur savonnier et le futur vigneron s'accoutument tous les deux à penser chimiquement, ce qui, dans l'exercice de leurs industries, leur sera aussi nécessaire qu'au pharmacien et au métallurgiste, au médecin et au fabricant de soude.

Sans renoncer au bénéfice de ces considérations, il suffira de citer le fait suivant, bien qu'il soit presque incroyable, pour prouver combien les connaissances chimiques et physiques peuvent être nécessaires aux marchands de vin :

Un de ces négociants avait acheté un aréomètre de Baumé pour déterminer la quantité d'acide contenue dans ses moûts, et j'eus de la peine à lui persuader que cet instrument peut servir à déterminer la quantité d'acide sulfurique contenu dans une dissolution de cet acide dans l'eau, mais qu'il est inutile de vouloir l'employer au dosage de l'acide dans le moût.

NOUVELLES COMMUNICATIONS SUR LES EFFETS DE L'ACIDE SALICYLIQUE.

Par M. H. Kolbe.

Les excellents résultats obtenus par le docteur Fontheim dans le traitement de la diphtérie concordent parfaitement avec les observations du docteur Wagner, récemment publiés dans le *Journal für praktische Chemie* (1). Le docteur Wagner avait, lui aussi, obtenu par le traitement à l'acide salicylique de nombreuses guérisons de diphtéries.

Les expériences qui constatent les propriétés antiseptiques, et partant médicales de l'acide salicylique, se multiplient de jour en jour.

Il est probable que cet agent est appelé à rendre aussi de grands services dans le traitement des maladies des animaux. C'est ce que nous font espérer les résultats des essais faits par le professeur Feser, de Munich.

Le travail de Feser vient d'être publié dans le journal *Archiv. für wissenschaftl und prakt. Thierheilkunde,* I, p. 53 et suivantes. J'y ai trouvé, p. 60 et 61, quelques observations qui m'ont paru importantes et si précieuses que je les reproduis textuellement ci-dessous :

« On injecta sous la peau d'une brebis 6 centimètres cubes de viande en putréfaction liquide; l'animal mourut au bout de trois jours. On fit une injection semblable à deux autres brebis de même poids, après avoir mélangé à la dose mortelle 12 centimètres cubes d'une solution aqueuse d'acide salicylique. Il n'y eut pas d'infection putride locale ni générale. Même résultat lorsque l'on injecta 6 centimètres cubes du même liquide en putréfaction mélangé avec 6 ou 12 centimètres cubes d'une solution de salicylate de soude à 20 pour 100. Ces essais, que j'ai fait en commun avec le professeur Friedberger, seront bientôt continués.

« Dans une autre expérience, faite également en commun avec le professeur Friedberger, nous injectâmes sous la peau de deux agneaux d'un an de la viande en putréfaction liquide à la même dose mortelle que précédemment, et nous administrâmes de l'acide salicylique à l'intérieur pour combattre les effets de l'empoisonnement. L'un de ces animaux reçut en trois jours 20 grammes et l'autre 40 grammes d'acide salicylique par dose de $1^{gr}.25$ à $2^{gr}.5$ d'acide pour 100 centimètres cubes d'eau, de deux en deux heures, le jour et la première nuit. Ces agneaux furent très-malades peu de temps après l'injection ; mais, trois jours plus tard, on pouvait les regarder comme guéris. A dater de ce moment, la fièvre cessa, l'appétit et la rumination revinrent.

« De deux autres brebis qui, dans la même série d'essais, avaient été traitées par le salicylate de soude, l'une périt en six heures (parce que ce sel lui avait été versé dans les poumons), et l'autre, qui avait absorbé, sans accident, 40 grammes de cette substance en trois jours, succomba à la fin de ces trois jours à l'infection putride.

« De deux vaches malades de fièvre de vêlement inflammatoire, c'est-à-dire d'infection putride, l'une, traitée par la quinine, mourut, tandis que l'autre, à laquelle on avait administré de l'acide salicylique à grande dose (25 à 30 grammes par jour à l'intérieur et 5 grammes en injections dans l'utérus), se rétablit au bout de quelques jours.

« Les observations précédentes prouvent suffisamment que l'acide salicylique, non engagé en combinaison, est une substance antiseptique à un haut degré, qu'elle peut prévenir la putréfaction et même l'arrêter lorsqu'elle est déjà avancée. Son rôle ne se borne pas à faire disparaître l'odeur de la putréfaction ; elle agit comme un véritable désinfectant, car elle fait cailler les substances albuminoïdes solubles nécessaires à la vie des organismes de la putréfaction; elle tue ces organismes qui la provoquent; elle en modifie les produits. »

Les résultats des expériences précédentes confirment l'opinion que j'ai exprimée à plusieurs reprises, c'est-à-dire que l'acide salicylique deviendra un remède énergique contre la rougeole, le choléra et d'autres maladies produites par la décomposition du sang, témoins les brillants résultats obtenus dans le traitement de la diphtérie.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, avril 1875, p. 355.

L'ACIDE SALICYLIQUE DANS LA PRATIQUE VÉTÉRINAIRE.

Par M. le professeur docteur Zurn.

M. le professeur Kolbe a eu l'obligeance de m'envoyer, pour faire des essais, une grande quantité d'acide salicylique pur et quelques solutions de ce même acide.

J'ai commencé par chercher à déterminer la quantité d'acide salicylique qui peut être absorbée sans danger par un chien en bonne santé. L'animal mis en expérience, — un chien mâle de six ans, de la race de Léonberg, haut de 69 centimètres et long de 80 centimètres, — absorba pendant plusieurs jours de suite, chaque jour, 5 grammes de solution d'acide salicylique à $^1/_{1000}$ et $^1/_{500}$; plus tard, à plusieurs reprises, 1 gramme par jour d'acide salicylique pur, mélangé avec de la poudre de guimauve et malaxé avec de l'eau sous forme de pilule; enfin, plusieurs jours avant de l'avoir tué, $0^{gr}.5$ d'acide salicylique dissous dans la quantité d'eau strictement suffisante; puis, pendant deux jours, 1 gramme d'acide salicylique en solution aqueuse. Jamais l'animal ne donna de signes de malaise et jamais il ne perdit l'appétit. Il me sembla, au contraire, que l'acide salicylique augmentait l'appétit de l'animal. La seule anomalie que j'aie observée, ce fut une augmentation de la chaleur propre du corps. La température normale de l'animal (prise dans le rectum) était de 37°.1 centigrades. Après l'administration de solutions faibles d'acide salicylique, la température s'éleva en douze heures à 37°.5; elle monta jusqu'à 38°.1, après l'absorption de 1 gramme d'acide salicylique dans de la poudre de racine de guimauve; elle s'éleva à 38°.0 lorsque le chien eut absorbé $^1/_2$ gramme d'acide salicylique pur en solution aqueuse.

Je recueillis l'urine de l'animal en expérience. Je versai dans quelques échantillons du sesquichlorure de fer sublimé. Il se produisit un précipité floconneux d'un rouge gris. Ce précipité, d'après l'analyse que j'ai fait faire, était principalement formé de phosphate de chaux. Il est singulier que l'on n'ait jamais trouvé d'acide salicylique ou d'acide salicylurique dans l'urine de ce chien.

Lorsqu'on eut tué cet animal et qu'on en opéra l'autopsie, on ne découvrit pas d'inflammation dans les muqueuses du trajet intestinal, quel que fût le soin apporté à cette recherche. L'acide salicylique pur, même en petite quantité, mis en contact avec une muqueuse, la corrode assez fortement; il ne l'attaque point, au contraire, lorsqu'il est en solution ou mélangé avec un mucilage, ou enveloppé dans une pilule; il se distingue avantageusement de l'acide phénique, sous ce rapport. Le goût à peine sensible de l'acide salicylique doit le faire recommander pour l'usage interne, dans le traitement des animaux domestiques.

J'ai à plusieurs reprises employé l'acide salicylique dans la pratique de l'art vétérinaire, avec le plus brillant succès. Ce médicament sera certainement employé, à l'avenir, dans tous les cas où l'on fait usage actuellement de l'acide phénique. L'acide salicylique n'exerce point l'action corrosive locale de l'acide phénique et n'en a point le mauvais goût. Il est donc préférable à ce dernier pour l'usage médical.

Après de grandes opérations chirurgicales, l'acide salicylique m'a toujours été très-utile dans le lavage des plaies, le pansement des blessures, etc. Je m'en suis servi avec grand profit, notamment dans une opération où j'extirpai un grand carcinome du pis d'une chienne; la blessure se guérit avec une rapidité surprenante; la cicatrice était à peine visible.

Je me suis servi avec succès de l'onguent à l'acide salicylique contre les eczémas et les squamifications des chiens et des chats (1.0 d'acide salicylique dissous dans 2.0 d'alcool et trituré avec 15.0 de graisse). J'ai guéri d'une manière évidente et durable trois chiens chez lesquels commençait à se déclarer la maladie, généralement réputée incurable, qui est produite par l'*Acarus folliculorum*, au moyen d'un onguent formé de 1 partie d'acide salicylique et de 10 à 15 parties de graisse triturées ensemble. Ce dernier résultat m'a d'autant plus surpris que j'ai conservé longtemps vivantes diverses espèces de mites dans des solutions d'acide salicylique. J'ai gardé pendant plus de trois heures des *Acarus siro*, *Dermatokoptes cunisuli*, des *Dermatophagus ovis*, dans des solutions étendues à $^1/_{1000}$ et $^1/_{2000}$. Dans une solution alcoo-

lique concentrée, quelques mites moururent en vingt sept minutes, un grand nombre en trente-huit minutes et toutes les autres en cinquante-six minutes.

J'ai fait des expériences comparées avec des solutions d'acide salicylique, d'acide phénique et d'acétate d'alumine. C'est M. le professeur Burow aîné, de Kœnigsberg, qui a le premier recommandé cet agent comme un antiseptique très-énergique, détruisant les bactéries et les ferments. (Voir le journal *Deutsche Zeitschrift für Chirurgie*, 1874, tome IV, fascicules 3 et 4.) Pour les expériences que je viens d'annoncer, j'ai mélangé une goutte de liquide en putréfaction avec une goutte des solutions susnommées et j'ai observé sous le microscope la rapidité plus ou moins grande avec laquelle les diverses solutions tuaient les organismes qui y étaient renfermés. Les organismes de putréfaction étaient des *micrococcus*, des *bactérium Termo*, des *bactérium Linecla* et des spirilles. Parmi les infusoires, il y avait un grand nombre d'euglènes. Voici les résultats de ces essais :

SOLUTIONS de :	ACÉTATE D'ALUMINE	ACIDE PHÉNIQUE	ACIDE SALICYLIQUE
$^1/_{50}$	Les infusoires et les organismes de la putréfaction périrent immédiatement; l'albumine des infusoires se cailla; la membrane éclata.		
$^1/_{100}$	Les infusoires et les organismes de la putréfaction périrent immédiatement; l'albumine des infusoires se cailla; la membrane éclata.		
$^1/_{300}$ (1)	Les infusoires et les organismes de la putréfaction périrent immédiatement.		Les infusoires et les spirilles furent tués en 2 minutes environ.
$^1/_{500}$	Les infusoires furent tués en 1 minute $^1/_2$; les spirilles, etc., immédiatement.	Les infusoires, les spirilles, les bactéries, furent tués immédiatement.	Les infusoires et les spirilles vivent encore au bout de quelques minutes.
$^1/_{1000}$	Les infusoires tués en quelques minutes; les spirilles, etc., presque immédiatement.	Infusoires, spirilles, bactéries, tués immédiatement.	Les infusoires et les spirilles vivent encore au bout de 30 minutes ou de 1 heure.
$^1/_{2000}$	Les infusoires et les spirilles vivent encore au bout de quelques minutes.	Infusoires, spirilles, etc., tués immédiatement en quelques minutes après l'addition d'acide phénique.	Les organismes vivent encore au bout de plusieurs heures.

(1) 1 partie d'acide salicylique se dissout dans 300 parties d'eau froide. Pour obtenir des dissolutions plus concentrées, il faut se servir d'eau chaude et d'alcool.

Il semble résulter des observations précédentes que c'est l'acide phénique qui tue le plus rapidement les organismes de la putréfaction, et que l'acétate d'alumine est l'agent le plus énergique, sous ce rapport, après l'acide phénique, tandis que l'acide salicylique, en solutions faibles, ne détruit que lentement ces organismes de putréfaction, mais qu'il les anéantit rapidement quand il se trouve en solutions concentrées ($^1/_{300}$).

L'acide salicylique ne sera pas, maintenant du moins, employé comme désinfectant dans la pratique vétérinaire. Son prix élevé et la faiblesse avec laquelle il agit contre les organismes de la putréfaction nous font préférer l'acide phénique brut, d'autant plus que, dans la désinfection des étables, on ne s'inquiétera point de l'odeur des produits employés à cet effet. L'acide salicylique trouvera certainement une place honorable dans la thérapeutique vétérinaire. Administré à l'intérieur et à l'extérieur, il agira comme antiseptique et comme destructeur des êtres vivants contagieux. Il occupera ainsi une place analogue à celle qu'il a déjà trouvée dans la médecine à titre d'antiseptique.

Je me propose de faire dans le cours de cette année des expériences sur les animaux pour trouver quelle est l'action *préservative* exercée par l'acide salicylique, — qui passe si rapidement et si promptement dans le sang, — contre la contagion de l'inflammation de la rate, contre celle de la morve et celle de la variole des moutons.

Leipzig, février 1875.

DE L'ACTION DE L'ACIDE SALICYLIQUE EMPLOYÉ COMME MÉDICAMENT.

Par M. Karl Fontheim, docteur en médecine.

M. le professeur Kolbe, dans sa première publication sur l'acide salicylique, a exprimé l'espoir que cet acide, grâce aux propriétés remarquables qu'il manifeste en présence des champignons, pourrait être employé contre certaines maladies et être compté au nombre des substances les plus utiles dans l'art de guérir. Je me suis rangé de prime-abord à cette opinion. J'ai pensé que l'acide salicylique pourrait servir particulièrement à combattre les maladies dont on attribue l'origine à de petits organismes. Ce remède m'a rendu des services tout particuliers dans le traitement de la diphtérie. Il y a peu de temps encore je ne croyais pas qu'il fût possible d'obtenir de meilleurs résultats qu'on ne l'avait fait jusqu'à ce jour dans le traitement de cette terrible maladie.

Ma méthode était conforme à celle du docteur Letzerich, dont on ne saurait trop apprécier le mérite. Elle consistait surtout à enlever mécaniquement les causes de maladies, à râcler, pour ainsi dire le pharynx, afin d'enlever les champignons adhérents à ses tissus. C'est ce que je faisais avec une éponge fixée à une arête de poisson rigide, cette éponge ayant été préalablement imbibée d'une solution d'alun ou d'acide phénique. En appliquant ce traitement avec soin, je n'ai perdu que 5 malades sur 107. Les cas les plus difficiles exigèrent douze à quinze jours de traitement; les plus faciles cinq à sept jours seulement.

Je me suis procuré de l'acide salicylique à la fin du mois d'octobre de l'année dernière. Depuis cette époque, je me suis servi exclusivement de cet acide pour remplacer l'alun ou l'acide phénique. J'ai traité ainsi 32 malades. Aucun d'eux n'est mort; les plus gravement atteints ont été guéris en huit jours; les autres en quatre jours, trois jours et deux jours. Il y a là une diminution évidente de la durée de la maladie relativement au temps pendant lequel elle persistait autrefois. Lorsqu'un enfant était alors atteint, au milieu d'une de ces familles qui vivent dans une chambre unique, la maladie se propageait généralement aux autres personnes, malgré toutes les précautions prophylactiques. Maintenant, depuis que j'administre l'acide salicylique, même par mesure prophylactique, j'ai eu l'occasion de visiter cinq familles dans chacune desquelles la maladie est restée limitée à un seul individu, malgré l'habitation de toute la famille dans une chambre unique.

Depuis que je me sers de l'acide salicylique, je n'ai pas observé de diphtérie générale, d'inflammation diphtérique des reins; je n'ai observé de paralysie du palais que dans un seul cas. Autrefois j'avais très-souvent observé les inflammations des reins et les paralysies. J'emploie l'acide salicylique de la manière suivante :

Rec.	Acide salicylique................	2.0
	Solve in spirit...................	Q. S.
	Aq dest.........................	200.0

Je fais prendre intérieurement toutes les trois heures une cuillère à thé de cette solution ; j'ordonne des gargarismes d'heure en heure, lorsque les enfants sont assez grands pour se gargariser, et j'imbibe l'éponge avec ce liquide. La solubilité laisse malheureusement beaucoup à désirer. Je prescris en outre un régime tonique, et de temps en temps de petites doses de quinine. J'ai constaté à plusieurs reprises, l'efficacité de ce médicament; je l'avais déjà reconnu avant de faire usage du traitement à l'acide salicylique.

Je déclare hautement, vu le résultat de mon expérience dans le traitement de la diphtérie,

que l'acide salicylique répond à toutes les exigences. Il n'est pas possible que je me trompe en émettant cette affirmation. Depuis un an et demi de luttes incessantes contre la diphtérie, je connais parfaitement cette maladie, et je sais distinguer les cas sérieux de ceux qui ne présentent pas de gravité. Les chiffres que j'ai cités ne manquent pas d'éloquence.

J'espère que l'acide salicylique rendra d'aussi éclatants services dans le traitement de la rougeole, de la fièvre scarlatine, de la petite vérole, etc.

Dans un cas de *Fluor albus*, l'acide salicylique employé en injections a produit des effets surprenants. Il en fut de même de l'onguent à l'acide salicylique, dans un cas de *Trachoma* (1). Quatre petites rougeoles, soignées de la même manière, ont été guéries avec une facilité extraordinaire. J'aurai sans doute l'occasion d'expérimenter plus d'une fois ce remède, contre la même maladie.

Markoldendorf, 9 février 1875.

SUR L'ACTION DES ACIDES ORGANIQUES ET DE LEURS ANHYDRIDES
SUR LES ALCALOÏDES NATURELS.

Par MM. G.-H. Beckett et C.-R. Alder Wright.

Traduit du *Journal of the Chemical Society*, pour le *Moniteur scientifique*, par M. Nestor Gremet.

Troisième partie. — *Suite et fin* (2).

I. — Action de l'anhydride acétique sur les polymères de codéine et de morphine.

A. — Action de l'anhydride acétique sur la dicodéine.

Dans un Mémoire précédent (3), on a avancé que l'on obtient de la dicodéine à l'état amorphe en précipitant par le carbonate de soude une solution de son chlorhydrate, sel parfaitement bien cristallisé.

Or, en préparant de la dicodéine pour les expériences ci-mentionnées, nous avons trouvé que le carbonate de soude donne, avec une solution de chlorhydrate purifié par plusieurs cristallisations, un précipité consistant en aiguilles très-belles, solubles dans l'éther (d'où elles se *redéposent* également en belles aiguilles), visibles sous un faible pouvoir grossissant quoique trop petites pour être nettement distinguées à l'œil nu.

Après avoir été séchés entre des feuilles de papier joseph, ces cristaux perdirent à 100 degrés :

Pour $1^{gr}.068$ de matière, $0^{gr}.065$ = 6.08 pour 100.
La formule $C^{72}H^{84}N^4O^{12}.4H^2O$ exige 5.68 —

Lorsque l'on fait bouillir la base anhydre pendant quatre heures avec deux fois son poids d'anhydride acétique, on obtient un produit consistant en acétate de *tétracétyldicodéine*, selon la réaction :

$$C^{72}H^{84}N^4O^{12} + 4(C^2H^3O)^2O = C^{72}H^{80}(C^2H^3O)4N^4O^{12} + 4(C^2H^3OOH)$$

Cet *acétate de tétracétyldicodéine*, dissous dans de l'eau, donne avec le carbonate de soude un précipité amorphe, goudronneux, très-soluble dans l'éther. En agitant cette solution éthérée avec un peu d'acide chlorhydrique, on obtient des cristaux excessivement solubles dans l'eau, qui ne sont autre chose que le chlorhydrate de la nouvelle base.

---

(1) Ophtalmie accompagnée de l'aspérité de la surface interne des paupières.

(2) Voir, pour la première partie, *Moniteur scientifique*, février 1875, p. 139, et, pour la deuxième partie, avril 1875, p. 308.

(3) *Proceedings Royal Society*, t. XX, p. 278.

Après recristallisation :

$1^{gr}.432$ séchés entre des feuilles de papier Joseph perdirent, à 100 degrés, $0^{gr}.1640$, soit 11.45 pour 100.

La formule $C^{72}H^{80}(C^2H^3O)^4N^4O^{12}.4HCl.10H^2O$ exigerait une perte de 10.65 pour 100.

Ainsi desséché à 100 degrés, ce composé donna à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr}.3640 = 0.8470\ CO^2$ et $0.2250\ H^2O$.
$0^{gr}.4180 = 0.1590\ AgCl$.

	Calculé.		Trouvé.
C^{80}	960	63.58	63.46
H^{96}	96	6.36	6.87
Cl^4	142	9.40	9.41
N^4	56	3.71	.....
O^{16}	256	16.95	.....
$C^{72}H^{80}(C^2H^3O)^4N^4O^{12}.4HCl$..	1510	100.00	

Le sel platinique, cristallisé d'une manière très-confuse, donne les nombres suivants :

$0^{gr}.5215$ de matière $= 0^{gr}.0945$ Pt $= 18.12$ pour 100.

La formule $C^{72}H^{80}(C^2H^3O)^4N^4O^{12}\ 4HCl\ 2PtCl^4$ correspond à 18.05 pour 100.

De là il résulte que le produit de l'action de l'anhydride acétique sur la dicodéine est un polymère de la *diacétylcodéine*, dont il diffère en ce qu'il donne un chlorhydrate plus soluble dans l'eau et qu'en outre, à l'état libre, il ne cristallise pas facilement dans l'éther, tandis que la *diacétylcodéine* cristallise très-bien dans ce dissolvant.

B. — Action de l'anhydride acétique sur la tétracodéine.

On chauffa vers 120 degrés pendant trois heures de la *tétracodéine* avec un excès d'anydride acétique : après évaporation à siccité au bain-marie, on obtint un produit insoluble dans l'eau, insoluble aussi dans l'acide chlorhydrique dilué, mais soluble dans l'alcool et dans une solution alcoolique d'acide chlorhydrique. Ces solutions étendues d'eau laissent déposer la matière en dissolution absolument inaltérée. Ce précipité est d'ailleurs complétement exempt de chlore.

Par *précipitations fractionnées* à l'aide de l'eau, on sépara un produit presque incolore, qui se présenta sous forme de flocons amorphes; ces flocons, abandonnés sur l'acide sulfurique pour s'y dessécher, prirent une teinte légèrement brunâtre; ils donnèrent à l'analyse des nombres se rapportant à la composition de l'*octacétyltétracodéine,* composé isomère avec la *diacétylcodéine* et la *tétracétyldicodéine*.

$0^{gr}.3110$ donnèrent $0.7965\ CO^2$ et $0.188\ H^2O$.

	Calculé.		Trouvé.
C^{60}	1920	70.38	69.85
H^{184}	184	6.74	6.72
N^8	112	4.11	.....
O^{32}	512	18.77	.....
$C^{144}H^{160}(C^2H^3O)^8N^8O^{24}$...	2728	100.00	

On essaya de préparer le sel platinique de ce composé en ajoutant à sa solution alcoolique un excès d'une solution également alcoolique de chlorure de platine (acidulée avec un peu d'acide chlorhydrique) et en précipitant ensuite avec l'eau.

On obtint un précipité qui donna à l'analyse :

Pour $0^{gr}.4205$, $0^{gr}.0275$ de Pt $= 6.54$ pour 100.

Le *sel normal* exigerait 18.05 pour 100; le sel basique $C^{144}H^{160}(C^2H^3O)^8N^8O^{24}\ 2HCl.Pt.Cl^4$, 6.29 pour 100.

Il résulte de ce qui précède que dans la conversion de la *codéine* en *dicodéine* et *tétraco-*

déine, il ne se produit aucune modification indiquant un changement dans le nombre de groupes oxhydryles OH par rapport au nombre de symboles N, ce rapport restant toujours égale à (1) un. Mais la polymérisation apporte un changement notable dans le caractère basique de l'alcaloïde : tandis qu'en effet la *dicodéine* et la *tétracodéine* peuvent saturer des acides et former des sels neutres (par exemple des chlorhydrates et des sels platiniques), leurs *acétyl-dérivés* diffèrent en ce que l'acétyl dérivé de tétracodéine paraît privé de propriétés *antacides* puisqu'il refuse de donner des chlorhydrates et ne fournit qu'un sel platinique basique mal defini.

La *tétramorphine* et la strychnine paraissent se comporter de la même manière.

C. — Action de l'anhydride acétique sur la tétramorphine.

La tétramorphine s'obtient difficilement libre à l'état de pureté; en effet, précipitée de ses sels à l'aide du carbonate de soude, elle s'empare rapidement de l'oxygène aussitôt qu'elle se trouve exposée à l'air.

Une portion de ce composé, desséchée aussi rapidement que possible, ayant été chauffée à 120 degrés pendant trois heures avec un grand excès d'anhydride acétique, on obtint, après évaporation à siccité au bain-marie, un produit ressemblant au produit correspondant de la *tétracodéine*. Il était moins rapidement précipité par l'eau de sa solution alcoolique que ce dernier, par conséquent plus soluble dans l'alcool dilué. En outre, il s'oxydait par une simple exposition à l'air comme la *tétramorphine* elle-même; il était moins basique que cette dernière base; car, précipité par l'eau d'une solution alcoolique contenant de l'acide chlorhydrique, il se trouva exempt de chlore.

Nous ne pûmes l'obtenir dans un état convenable pour l'analyse; mais son mode de production et ses caractères indiquent qu'il est le *tétrapolymère* de la *tétracétylmorphine*.

La polymérisation, cette fois encore, comme dans le cas de la codéine, semble avoir diminué le caractère *antacide* (basique) de la substance.

D. — Action de l'iodure d'éthyl sur la tétracodéine et l'octacétyltétracodéine.

Dans le but de nous assurer si la polymérisation altère l'affinité pour les iodures alcooliques, nous chauffâmes à 100 degrés en tube scellé pendant quelques minutes de la tétracodéine avec son propre poids d'iodure d'éthyl et un peu d'alcool absolu. Par refroidissement, il se sépara une masse goudronneuse qui, dissoute dans l'alcool bouillant, donna, au bout d'un certain temps, des flocons ressemblant beaucoup à de la tétracodéine, ayant un aspect presque cristallin, mais consistant seulement en globules soudés l'une à l'autre, visibles au microscope.

Ces flocons donnèrent :

Pour $0^{gr}.5920$ de matière, 0.2960 AgI...........	I = 27.02 pour 100.
Calculé pour la formule $C^{144}H^{168}N^8O^{24}\,8C^2H^5I$....	I = 27.91 —

Ce produit se dissout très-bien dans l'eau chaude et donne de nouveaux flocons par refroidissement. De là, il résulte que la tétracodéine, comme la codéine, se combine avec l'iodure d'éthyl dans la proportion de un équivalent d'iodure pour un équivalent d'azote dans la base.

Lorsque, cependant, l'*octacétyltétracodéine* est semblablement traitée, il se produit un composé extrêmement soluble dans l'alcool, précipitable de cette solution par l'eau, absolument comme l'est l'*octacétyltétracodéine* elle-même.

Ce composé contenait 12.72 pour 100 d'iode.

La proportion d'iode s'élève à 25.55 pour 100 pour la formule :

$$C^{144}H^{160}(C^2H^3O)^8N^8C^{24}8C^2H^5I$$

et à 15.15 pour 100 pour la formule :

$$C^{144}H^{160}(C^2H^3O)^8N^8O^{24}4C^2H^5I$$

On voit donc que l'*acétylation* de la tétracodéine diminue son affinité pour l'iodure d'éthyl, aussi bien que pour l'acide chlorhydrique, le chlorure de platine, etc.

II. — Diacétylmorphines isomères.

Nous avons montré, dans la première partie de notre travail, qu'on peut obtenir au moins deux produits isomères présentant la composition de la morphine diacétylée et différant entre eux par la solubilité de leur chlorhydrate : le chlorhydrate de l'un (α-diacétylmorphine) étant à peine soluble et de plus cristallin, celui de l'autre (β-diacétylmorphine) étant, au contraire, très-soluble, amorphe et semblable à un vernis.

A l'époque où fut rédigé notre Mémoire, toutes nos tentatives pour obtenir l'une ou l'autre de ces bases à l'état cristallisé avaient été vaines; mais depuis, nous avons constaté que si l'on abandonne à l'évaporation spontanée la solution éthérée d'*α-diacétylmorphine* (régénérée du chlorhydrate purifié par plusieurs cristallisations successives), il se dépose quelquefois des cristaux qui tantôt sont hydratés et tantôt sont anhydres, même lorsque l'éther est saturé d'eau.

Ainsi certains cristaux présentèrent la composition :

$$C^{34}H^{36}(C^2H^3O)^2N^2O^6 : 2H^2O$$

desséchés à l'air sec, ils donnèrent :

Pour $0^{gr}.3885$ de matière, 0.9380 CO^2 et 0.2410 H^2O.

	Calculé.		Trouvé.
C^{38}	456	66.09	65.85
H^{46}	46	6.66	6.89
N^2	28	4.06	.....
O^{10}	160	23.19	.....
$C^{34}H^{36}(C^2H^3O)^2N^2O^6 . 2H^2O$	690	100.00	

Deux échantillons desséchés à 100 degrés perdirent sur :

1° $1^{gr}.685$ de matière, $0^{gr}.0870 = 5.16$ pour 100.
2° $0^{gr}.6755$ — $0^{gr}.0345 = 5.11$ —

La formule précédente correspond à une perte de 5.22 pour 100.

D'autres cristaux, au contraire, perdirent à peine quelques dixièmes pour 100, lorsqu'on les chauffa à 100 degrés.

Analysés ensuite, ils donnèrent :

Pour $0^{gr}.3210$ de matière, 0.8255 CO^2 et 0.1985 H^2O.

	Calculé.		Trouvé.
C^{38}	456	69.73	70.13
H^{42}	42	6.42	6.87
N^2	28	4.28	.....
O^8	128	19.57	.....
$C^{34}H^{36}(C^2H^3O)^2N^2O^6$	654	100.00	

Lorsque l'on précipite par le carbonate de soude la solution du composé décrit *partie I*, comme le chlorhydrate de β-diacetyl-morphiné, et qu'on reprend par l'éther, on obtient une solution qui, par évaporation spontanée, se transforme en un liquide sirupeux renfermant une proportion plus ou moins grande de petits cristaux disséminés dans la masse.

Si on lave alors rapidement le sirop à l'aide d'un peu d'alcool absolu ou d'éther et en faisant recristalliser, il se produit une *diacétyl-morphine*. différant de l'*α-diacétyl-morphine* en ce que son chlorhydrate est excessivement soluble dans l'eau et cristallise très-difficilement; souvent même on n'obtient qu'un composé ayant l'aspect d'un vernis, et ne présentant aucune trace de cristallisation, mais devenant cristallin quelquefois, lorsqu'on l'abandonne au-dessus de l'acide sulfurique.

Les cristaux de cette nouvelle base étaient anhydres; ils donnèrent à l'analyse :

Pour $0^{gr}.3045$ de matière, 0.7775 CO^2 et 0.1860 H^2O.
$0^{gr}.1520$ — 0.3855 — 0.0940 —

	Calculé.		Trouvé.	
C^{38}	456	69.73	69.63	69.17
H^{42}	42	6.42	6.78	6.87
N^2	28	4.28	.....	.....
O^8	128	19.57	.....	.....
$C^{34}H^{36}(C^2H^3O)^2N^2O^6$	654	100.00		

Le sel de platine donna :

Pour $0^{gr}.5515$ de matière, $0^{gr}.1020$ de Pt = 18.49 pour 100.

Calculé : 18.52 pour 100.

Cette *diacétyl-morphine* ne donne aucune coloration avec le chlorure de fer; nous l'appelons provisoirement γ-*diacétyl-morphine.*

Lorsque l'on abandonne les liqueurs-mères éthérées ou alcooliques de γ-*diacétyl-morphine* à l'évaporation spontanée, on obtient une nouvelle provision de cristaux (ou pas du tout). On redissout ces cristaux dans un peu d'éther et on filtre rapidement; la liqueur filtrée se dessèche en un vernis et ne montre aucune tendance à la cristallisation. Ce vernis prend une coloration bleu pâle avec le chlorure de fer; cependant une fois cette coloration ne se produisit pas; en raison du peu de stabilité de ces isomères, on serait porté à admettre que la coloration observée dans certains cas, et dans le produit brut décrit *partie I*, est due à la présence d'une petite quantité de quelque produit de décomposition (morphine ou monacétyl-morphine); dans d'autres cas, cette décomposition n'ayant pas lieu, la base reste à l'état de pureté et aucune coloration ne se manifeste; ainsi tous les phénomènes observés précédemment se trouvent expliqués.

L'hypothèse que cette base non cristalline est réellement un isomère de α et γ-*diacétyl morphine*) se trouve appuyée par ce fait que le mélange de son chlorhydrate et du chlorhydrate de la variété γ décrit *partie I*, donne à l'analyse des nombres concordant avec cette manière de voir; et aussi par cet autre fait plus important encore que ce mélange abandonne, par la saponification, la proportion théorique d'acide acétique (laquelle est supérieure à la moitié du poids total du produit brut) qui entre dans la composition d'une *diacétyl-morphine.*

Enfin, cette base donne, comme on le verra plus loin avec l'iodure d'éthyl, un composé analogue à ceux obtenus à l'aide de α et γ-*diacétyl-morphine.*

Nous proposons donc de réserver pour cette base la dénomination de β-*diacétyl-morphine*, qui dans la *partie I* était employée pour désigner le produit résultant de son mélange avec γ-*diacétyl-morphine.*

Le chlorhydrate de β-*diacétyl-morphine* est moins stable que les chlorhydrates de α ou γ-*diacétyl-morphine.* La solution aqueuse se décompose; de l'acide acétique est mis en liberté, tandis qu'il se forme du chlorhydrate de morphine, facilement reconnaissable à la teinte bleue sombre qu'il donne avec le perchlorure de fer au bout d'un certain temps. Le sel de platine est aussi rapidement décomposé lorsqu'il est humide. Les analyses suivantes témoignent de cette décomposition par le léger excès de platine trouvé :

$0^{gr}.3110$ de matière donnèrent $0^{gr}.0595$ de Pt = 19.13 pour 100.
$0^{gr}.0555$ — — $0^{gr}.0105$ — = 18.92 —

Le chloroplatinate de *diacétyl-morphine* doit contenir 18.52 pour 100 de platine.

De tout ce qui précède, il résulte que lorsque l'anhydride acétique réagit sur la morphine anhydre, les quantités des deux composés en présence étant entre elles dans le rapport indiqué par la formule :

$$C^{34}H^{38}N^2O^6 + 2(C^2H^3O)^2O = 2(C^2H^3O.OH) + C^{34}H^{36}(C^2H^3O)^2N^2O^6$$

il se produit trois *diacétyl-morphine* isomères présentant les propriétés caractéristiques accusées dans le tableau ci-joint.

NOMS DES ISOMÈRES	QUANTITÉS RELATIVES	BASE LIBRE	CHLORHYDRATE	ÉTHYIODIDE. § 3
α-diacétyl-morphine.	Forme environ 2 ou 3 pour 100 du tout.	Cristallisable dans l'éther par évaporation spontanée; quelquefois anhydre, quelquefois hydratée par $2H^2O$	Peu soluble dans l'eau froide; les cristaux contiennent $6H^2O$.	Cristallise dans l'alcool à 85 degrés; contient H^2O.
β-diacétyl-morphine.	Se forme en plus grande quantité que le précédent.	Paraît complétement incristallisable.	Très-soluble; incristallisable; moins stable en solution aqueuse que ses isomères.	Refuse de cristalliser soit dans l'alcool absolu, soit dans l'alcool à 85 degrés.
γ-diacétyl-morphine.	Forme environ 25 pour 100 du tout.	Cristallise anhydre très-facilement dans l'éther s'il est exempt de *β-diacétyl-morphine.*	Très-solubles dans l'eau; cristallise avec grande difficulté.	Cristallise dans l'alcool à 85 degrés; contient $3H^2O$.

III. — Action de l'iodure d'éthyle sur les dérivés de morphine et codéine acétylées et les produits analogues.

Les bases précédemment examinées furent chauffées dans des tubes scellés avec deux fois leur poids d'alcool absolu et leur propre poids d'iodure d'éthyle (un grand excès). On maintient la température à 100 degrés pendant un quart d'heure.

Par refroidissement, la masse se solidifiait fréquemment en un magma cristallin. Le contenu des tubes était dissous dans un mélange chaud d'alcool et d'eau (environ 80 à 85 pour cent d'alcool); puis on abandonnait le tout à lui-même jusqu'à cristallisation.

A. — Éthyliodure de diacétyl-codéine.

La diacetyl-codéine, traitée comme il est indiqué précédemment avec l'iodure d'éthyle, forme le composé

$$C^{36}H^{40}\,(C^2H^3O)\,2N^2O^6.\ 2C^2H^5I.\ H^2O.$$

(par cristallisation dans l'alcool à 85 degrés).

A 100 degrés ce composé perd son eau de cristallisation et subit en même temps un commencement de décomposition.

1gr,0320 de matière perdirent, à 100 degrés, 0gr.0260 = 2.52 pour 100.
0gr.7270 — — — 0gr.0170 = 2.34 —

Calculé : 1.78 pour 100.

0gr.3250, desséchés à 100 degrés, donnèrent 0gr.6380 CO^2 et 0.1770 H^2O, et
0gr.5110, — — — 0gr.2425 AgI.

	Calculé.		Trouvé.
C^{44}	528	53.12	53.52
H^{66}	56	5.63	6.05
I^2	254	25.55	25.64
N^2	28	2.82	.....
O^8	128	12.88	.....
$C^{36}H^{40}(C^2H^3O)^2N^2O^6.2C^2H^5I$...	994	100.00	

L'éthyliodure de diacetyl-codéine forme des cristaux blanc de neige très-peu solubles à froid dans l'alcool absolu ou à 90 degrés, mais assez solubles à chaud dans l'eau et l'alcool étendu. Lorsqu'on l'agite avec un peu d'eau et du chlorure d'argent récemment précipité et bien lavé, il se produit de l'iodure d'argent et une solution d'*éthylchlorure de diacétyl-codéine.* Ce dernier composé est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'éthyliodure, car il donne seulement une croute cristalline lorsque sa solution est évaporée jusqu'à siccité sur l'acide sulfurique. Ces cristaux desséchés à 100 degrés correspondent à la formule :

$$C^{36}H^{40}(C^2H^3O)^2N^2O^6 . 2C^2H^5Cl . H^2O.$$

En effet :

$0^{gr}.2140$	donnèrent	0.7755 CO^2	et 0.3325 H^2O.
$0^{gr}.5900$	—	0.2030 AgCl	
$0^{gr}.8740$	—	0.2980 —	

	Calculé.		Trouvé.	
C^{44}	528	63 69	63.61	
H^{58}	58	7.00	7.15	
Cl^2	71	8.56	8.52	8.44
N^2	28	3.38	.....	
O^9	144	17.37	.....	
$C^{36}H^{40}(C^2H^3O)^2N^2O^6\,2C^2H^5Cl\,H^2O$.	829	100.00		

Le sel platinique de ce composé se détruit en séchant. Deux échantillons furent trouvés contenir 17.91 et 18.66 pour 100 de platine;

La formule $C^{36}H^{40}(C^2H^3O)N^2O^6 . 2C^2H^5Cl, PtCl^4$ correspond à 17.17 pour 100.

B. — Éthyliodure de tétracétyl-morphine.

Ce produit ressemble beaucoup à l'éthyliodure de diacétyl-codéine; mais il est beaucoup moins stable; une portion considérable se trouve altérée par une simple ébullition de quelques minutes dans l'alcool à 85 degrés.

Les cristaux déposés de ce dissolvant contiennent :

$$C^{34}H^{34}(C^2H^3O)^4N^2O^6 . 2C^2H^5I . H^2O$$

tandis que la liqueur-mère contient des produits formés probablement par élimination de l'acétyl sous l'influence de l'alcool.

$1^{gr}.518$ de matière perdirent, à 100 degrés, $0^{gr}.0300 = 1.97$ pour 100.

Calculé : 1.69 pour 100.

Si l'on chauffe à 100 degrés pendant quelque temps encore, il se produit un commencement de décomposition; comme l'indique une plus grande perte d'eau et une légère coloration.

$0^{gr}.3090$ du produit desséché	donnèrent	0.5980 CO^2	et 0.1630 H^2O.
$0^{gr}.5750$	—	—	0.2580 AgI.

	Calculé.		Trouvé.
C^{46}	552	52.57	52.77
H^{56}	56	5.33	5.86
I^2	254	24.19	24.24
N^2	28	2.67	.....
O^{10}	160	15.24	.....
$C^{34}H^{36}(C^2H^3O)^4N^2O^6 . 2C^2H^5I$..	1050	100.00	

Le chlorure d'argent convertit l'*éthyliodure de tétracétyl morphine* en éthylchlorure correspondant. Ce dernier composé est très-soluble dans l'eau, mais ne peut être obtenu pur à l'état solide; de plus sa solution aqueuse se décompose partiellement en chauffant ou lorsqu'on l'abandonne à elle-même au-dessus de l'acide sulfurique.

La croûte cristalline ainsi obtenue fut trouvée contenir (après dessiccation à 100 degrés)

8.78 pour 100 de chlore; le calcul théorique indique une proportion de chlore de = 8.19 pour 100.

C. — Éthyliodure de α-diacétyl-morphine.

Ce produit ressemble beaucoup à l'*éthyliodure de tétracetyl-morphine*. Après cristallisation dans l'alcool à 85 degrés, il fournit des nombres qui se rapportent à la formule

$$C^{34}H^{34}(C^2H^3O)^2N^2O^6.\ 2C^2H^5I.\ H^2O$$

0gr.8035 de matière préalablement séchée à l'air perdirent, à 100 degrés, 0gr.0195 = 2.42 pour 100.

Calculé : 1.83 pour 100.

0gr.4110 desséchés à 100 degrés donnèrent 0.7870 CO^2 et 0.2110 H^2O.
0gr.3240 — — 0.1575 AgI.

	Calculé.		Trouvé.
C^{42}	504	52.18	52.22
H^{52}	52	5.39	5.70
I^2	254	26.29	26.27
N^2	28	2.89	.....
O^8	128	13.25	.....
$C^{34}H^{36}(C^2H^3O)^2N^2O^6 2C^2H^5I$	966	100.00	

D. — Éthyliodure de β-diacétyl-morphine.

β-*Diacétyl-morphine*, débarrassé de γ-*diacétyl-morphine* autant que faire se peut par le procédé décrit plus haut, donne un produit qui refuse de cristalliser dans l'alcool absolu, ou dans l'alcool à 85 degrés, soit par refroidissement, soit par évaporation spontanée.

On n'obtient qu'une masse goudronneuse qui donne les nombres suivants après dessiccation au-dessus de l'acide sulfurique.

0gr.6590 donnent 0.3170 AgI........................ I = 26.00 pour 100.
Calculé pour l'éthyliodure de diacétylmorphine........ I = 26.29 —

E. — Éthyliodure de γ-diacétyl-morphine.

Ce produit était cristallin et ressemblait beaucoup à son isomère de α-*diacétyl-morphine* dont il se différenciait cependant en ce que ses cristaux, formés dans l'alcool à 85 degrés, contenaient plus d'eau de cristallisation.

0gr.2760 desséchés à l'air sec perdirent, à 100 degrés, 0gr.0160 de H^2O, soit... 5.80 pour 100.
La formule $C^{34}H^{36}(C^2H^3O)^2N^2O^6.2C^2H^5I.3H^2O$ correspond à une perte de.... 5.29 —
0gr.2570 desséchés à 100 degrés donnent 0gr.1235 d'iode, soit .... 25.96 —

Le calcul théorique indique pour la formule précédente une teneur en iode égale à 26.29 pour 100. La différence de solubilité si marquée que présentent les chlorhydrates des bases α et γ-diacétyl-morphine ne se manifeste pas dans les éthyliodures correspondants.

F. — Éthyliodure de dibutyril-codéine.

Ce produit ressemble beaucoup à l'éthyliodure de diacétyl-codéine; on l'obtient cristallisé dans l'alcool à 85 degrés.

0gr.4710, de cristaux perdirent, à 100 degrés, 0gr.0155............... = 3.29 pour 100.
La formule $C^{36}H^{40}(C^4H^7O)^2N^2O^6.2C^2H^5I.H^2O$ exige une perte de....... 1.70 —
0gr.4175 de ce produit ainsi desséché donnèrent 0gr.1840 de AgI, soit 23.81 pour 100 d'iode.

Calculé sur la formule précédente, iode = 24.19 pour 100.

En maintenant pendant plus longtemps la température à 100 degrés, il se manifeste un commencement de décomposition, et l'on perçoit une odeur très-nette d'acide butyrique.

G. — Éthyliodure de tétrabutyryl-morphine.

Comme le chlorhydrate, ce produit refuse absolument de cristalliser. On ne peut l'obtenir

que sous l'aspect d'une masse molle, goudronneuse, légèrement colorée qui exhale à 100 degrés une odeur fétide. De ce produit :

0gr.5450 donnèrent 0.2330 AgI	=	23.11 pour 100.
La formule $C^{34}H^{34}(C^4H^7O)^4N^2O^6.2C^2H^5I$ exige		21.86 —
Et la formule $C^{34}H^{36}(C^4H^7O)^2N^2O^6.2C^2H^5I$		24.85 —

On doit conclure de là que le produit analysé était de l'*éthyliodure de tétrabutyryl-morphine*, quelque peu décomposé par la chaleur et le repos.

H. — Éthyliodure de dibutyryl-morphine.

Ce produit ressemble à l'éthyliodure de tétrabutyryl par ses caractères physiques; comme lui il refuse de cristalliser. Il est, à cet égard, complétement différent de l'*éthyliodure de dibutyryl-codéine*. Il ne se décompose pas aussi facilement à 100 degrés que l'*éthyliodure de tétrabutyryl-morphine*.

0gr.4890 donnent 0gr.2185 AgI	=	24.15 pour 100 d'iode.
Calculé pour la formule $C^{34}H^{36}(C^4H^7O)^2N^2O^6.2C^2H^5I$	=	24.85 — —

I. — Éthyliodure de dibenzoyl-codéine.

Ce produit cristallise très-bien dans l'alcool à 85 degrés; les cristaux ont la composition indiquée par la formule

$$C^{36}H^{40}(C^7H^5O)^2N^2O^6.2C^2H^5I.H^2O.$$

0gr.772 de cristaux perdent, à 100 degrés, 0gr.0135 = 1.75 pour 100.
Calculé : 1.59 pour 100.

0gr.4115 de substance desséchée à 100 degrés donnent 0.1725 AgI = 22.65 pour 100 d'iode.
Calculé : 22.72 pour 100.

J. — Éthyliodure de tétrabenzoyl-morphine.

Ce composé cristallise aussi dans l'alcool à 85 degrés; les cristaux contiennent H^2O.

0gr.2710 perdent à 100 degrés 0gr.0050 = 1.84 pour 100.
Calculé : 1.37 pour 100.

0gr.4080 de substance desséchée à 100 degrés donnent 0gr.1460 AgI = 19.34 d'iode.
Calculé sur la formule $C^{34}H^{34}(C^7H^5O)^4N^2O^6\,2C^2H^5I$ = 19.57 pour 100.

K. — Éthyliodure de α-diacétyl-dibenzoyl-morphine.

Ce produit fut obtenu de *α-diacétyl-dibenzoyl-morphine* par le procédé décrit plus haut. Il cristallise dans l'alcool à 85 degrés; les cristaux correspondent à la formule

$$C^{34}H^{34}(C^2H^3O)^2(C^7H^5O)^2N^2O^6.2C^2H^5I.H^2O.$$

0gr.2190 perdent à 100 degrés 0.0040 = 1.83 pour 100.
Calculé : 1.51 pour 100.

0gr.2045 de substance sèche donnent 0gr.0830 de AgI = 21.94 pour 100 d'iode.
Calculé : 21.64 pour 100 d'iode.

D'après ce qui précède, on voit que les éthyliodures de morphines et codéines *butyrylées*, *benzoylées* ou *acétylées* qui peuvent être obtenus cristallisés, retiennent toujours H^2O dans l'alcool à 85 degrés. La seule exception à cette règle est fournie par la *γ-diacétyl-morphine* qui paraît cristalliser avec $3H^2O$.

C'est encore un fait, que celles de ces bases qui donnent des chlorhydrates facilement cristallisables donnent aussi des *éthyliodures* facilement cristallisables et *vice versa*. Cette dernière loi, cependant, n'est pas non plus absolument vraie. Ainsi le chlorhydrate de *dibutyryl-morphine* cristallise difficilement, il est vrai, mais l'éthyliodure ne cristallise pas du tout. D'autre part, la *tétrabenzoyl-morphine* forme un chlorhydrate qu'on n'a pu obtenir cristallisé jusqu'à ce jour, tandis que l'éthyliodure cristallise facilement. Dans l'un et l'autre de ces deux cas, les bases libres sont cristallisées.

Il paraît très-probable que toutes les bases et les sels des dérivés de codéine et de morphine *non polymérisées* sont réellement cristallins de leur nature; la difficulté que l'on rencontre pour les obtenir cristallisés serait due à leur grande tendance à former des solutions sursaturées qui ou se dessèchent en un vernis, ou abandonnent la substance trop rapidement pour qu'elle puisse prendre la forme cristalline. La présence d'une petite quantité de matières colorantes ou autres produits analogues diminue encore considérablement la tendance à la cristallisation : c'est ce que l'on peut, en effet, constater avec presque tous les alcaloïdes de l'opium et leurs sels.

IV. — Action de l'éthylate de soude sur la morphine et la codéine acétylées.

A priori, il semble possible d'obtenir la codéine éthylée et des produits de cet ordre d'après des réactions analogues à la suivante :

$$C^{36}H^{40}(C^2H^3O)^2N^2O^6 + 2(NaO.C^4H^5) = 2(NaOC^2H^3O) + C^{36}H^{40}(C^2H^5)^2N^2O^6$$

Mais l'expérience ne confirme pas cette prévision, soit que l'on emploie l'éthylate de soude en solution alcoolique, soit qu'on l'emploie à l'état solide (1).

De la codéine fut simplement régénérée et plus ou moins transformée par polymérisation en *tétracodéine*. On modifia le plus diversement possible les conditions de l'expérience : des produits furent préparés par l'ébullition d'une solution alcoolique d'éthylate de soude sur la codéine, ou en faisant fondre ensemble de la *diacétyl-codéine* et de l'éthylate de soude solide, ou encore en faisant réagir à l'ébullition une solution de *diacétyl-codéine* dans la benzine anhydre sur l'éthylate de soude; toujours ils présentèrent la composition quantitative de la codéine ordinaire.

Un des spécimens de *tétracodéine* produits en même temps que la codéine donna à l'analyse :

$$A. — 0^{gr}.3100 = 0.8200\ CO^2 \text{ et } 0.1930\ H^2O.$$

La production de la *tétracodéine* fut attribuée à l'action de l'éthylate de soude sur la codéine d'abord formée. De là on déduisit pour la *tétracodéine* un mode de préparation que nous décrirons après et qui présente comme principal avantage de donner un produit plus pur que celui qu'on obtient par l'action des acides.

Dans ce dernier procédé, en effet, en même temps que de la *tétracodéine*, il se forme une petite quantité de produits étrangers qui, durant la dessiccation à l'air, absorbent l'oxygène et colorent toute la masse en brun sombre.

On dissout de la codéine dans la benzine bouillante, on ajoute de l'éthylate de soude en poudre et l'on maintient le tout à l'ébullition pendant trois ou quatre heures (un condenseur à reflux étant adapté à l'appareil). On agite ensuite la liqueur refroidie avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis l'on précipite par le carbonate de soude. Ce précipité peut être redissous dans l'acide chlorhydrique, et reprécipité par le carbonate de soude; on opère par précipitations fractionnées pour obtenir un produit plus pur. Le précipité final est lavé, desséché et redissous dans la benzine bouillante; il se sépare de cette solution par refroidissement en flocons presque blancs qui paraissant cristallins à l'œil nu, mais qui, sous le microscope, se présentent sous forme de masses résultant de l'agglomération de globules coalescents.

Au lieu d'éthylate de soude on peut employer de la potasse caustique en poudre; mais la production de la matière colorante paraît dans ce cas être plus considérable qu'avec l'éthylate de soude. Une partie d'éthylate de soude, ou de potasse caustique suffit pour polymériser presque en totalité 10 parties de codéine dans l'espace de quatre à cinq heures.

Un spécimen de *tétracodéine* ainsi préparé donna à l'analyse les résultats suivants :

---

(1) Préparée en dissolvant le sodium dans l'alcool absolu, éliminant l'excès d'alcool par un courant d'air sec, le tout étant maintenu à une température variant entre 90 et 140 degrés.

B. — Pour $0^{gr}.2980$ de matière, $0^{gr}.7920$ de CO^2 et $0^{gr}.1900$ de H^2O.

	Calculé.		Trouvé.	
C^{144}	1728	72.24	72.14	72.48
H^{168}	168	7.02	6.91	7.09
N^8	112	4.68	.....	.....
O^{24}	384	16.06	.....	.....
$C^{144}H^{168}N^8O^{24}$	2392	100.00		

Lorsque de la *tétracétyl-morphine* est semblablement soumise à l'ébullition en solution dans la benzine avec de l'éthylate de soude, de la morphine est régénérée en même tems qu'une grande quantité de cette dernière base se trouve polymérisée à l'état de *tétramorphine.*

La *tétramorphine* ainsi produite est un peu plus pure que celle formée sous l'influence de l'acide sulfurique sur la morphine. En la dissolvant dans un très-léger excès d'acide chlorhydrique dilué, et précipitant ensuite par fractionnements à l'aide d'acide concentré, on obtient des flocons presque blancs de chlorhydrate de *tétramorphine.*

SUR LA DILATATION, LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DES ALLIAGES FUSIBLES

ET LEURS RAPPORTS AVEC LA LOI DE DULONG ET PETIT (1).

Par M. W. Spring.

Des motifs puissants, qui prennent leur source dans les théories scientifiques modernes, ont porté les physiciens à admettre que la loi de Dulong et Petit, concernant la capacité des atomes des corps simples pour la chaleur, était l'expression de la vérité. Les vérifications expérimentales, nombreuses et délicates auxquelles la loi a été soumise par les physiciens les plus distingués, ont montré qu'elle comportait un grand nombre d'exceptions, et on peut même dire, sans craindre de tomber dans l'exagération, qu'une preuve expérimentale *rigoureuse* fait encore défaut. Ceci ne doit pas nous surprendre, car la grandeur que l'on mesure, sous le nom de *chaleur spécifique,* se compose, comme on sait, de deux facteurs :

1° *De la capacité calorifique*, c'est-à-dire de la quantité qui indique de combien s'accroît la force vive des mouvements moléculaires, et

2° D'une quantité qui, disparaissant pour le thermomètre, est employée à vaincre les résistances intérieures ou à effectuer le travail de disgrégation.

La loi de Dulong et Petit doit donc être exprimée par la relation :

$$P(A + a) = \text{const.},$$

où A est la capacité calorifique d'une substance et a la chaleur employée à effectuer le travail intérieur, de manière que $(A + a)$ représente la chaleur specifique.

Pour une autre substance, on aurait :

$$P'(A' + a') = \text{const.},$$

et si l'on admet *à priori* la loi de Dulong,

$$P(A + a) = P'(A' + a'),$$
$$Pa - P'a' = P'A' - PA;$$

or, $P'A' - PA = 0$ par convention; donc, $Pa = P'a'$. Par conséquent, l'expérience ne démontrera la loi de Dulong et Petit que lorsqu'on pourra placer les corps dans des conditions telles que la quantité de chaleur nécessaire pour effectuer le travail intérieur, et par conséquent celui-ci, soit inversement proportionnelle aux poids atomiques. Comme le travail intérieur varie avec la température, le volume, l'état d'agrégation d'un corps, il n'est

(1) Extrait d'un Mémoire publié dans les *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 2e série, t. XXXIX, n° 5, mai 1875.

pas surprenant qu'on ait à constater des exceptions telles que celles que l'expérience a fait connaître.

Quelque compliqué que paraisse le problème, il est permis cependant d'en entrevoir la solution, et peut-être atteindra-t-on le but proposé en s'efforçant de dévoiler, par la seule voie de l'expérience, l'influence que peut avoir chacun des facteurs précités sur la grandeur de la chaleur spécifique.

Il était connu de longue date que la chaleur spécifique des corps augmentait avec la température; M. H. F. Weber a fait voir que pour le carbone elle triplait dans des limites de température encore accessibles à l'expérience. Cependant si les chaleurs spécifiques étaient une fonction simple de la température, on pourrait prévoir la possibilité de déterminer cette fonction et par conséquent de fixer pour chaque température la part de chaleur qui revient à l'atome et celle employée au travail intérieur.

Une première question à résoudre est donc celle de savoir si cette fonction est simple ou non, c'est-à-dire si l'augmentation du calorique spécifique dépend seulement de l'augmentation de température du corps ou encore d'un autre facteur, du volume peut-être.

En ce qui concerne les corps solides, M. Wilhem Weber (1) avait déjà fait il y a longtemps des recherches dans ce sens. Il comprimait par un effort subit extérieur une masse métallique et notait l'augmentation de température qui se produisait de ce chef; il termine son travail par cette conclusion :

« Nous avons remarqué que pour la plupart des corps solides la température augmente lors d'une diminution subite de volume, par conséquent le corps renfermait un excès de chaleur dans son volume primitif; nous en concluons que les corps solides réclament plus de chaleur sous un grand volume que sous un volume faible : en d'autres termes que la chaleur spécifique sous pression constante est plus grande que la chaleur spécifique sous volume constant. »

Ces expériences de Weber ont été faites à une époque où les vues des physiciens sur la chaleur étaient tout autres que celles d'aujourd'hui; sans discuter la valeur de ses travaux, on peut émettre un doute sur la rigueur de ses conclusions : en effet, l'effort qu'il a fallu faire pour comprimer les métaux pendant ces expériences n'est pas étranger à l'augmentation de chaleur constatée, et malgré les probabilités d'exactitude que possèdent les conclusions de M. W. Weber, on ne peut se défendre d'une certaine réserve à leur égard. Il est évident que si l'on pouvait obtenir une variation de volume des corps sans l'application d'une force extérieure, ces objections s'évanouiraient. Les corps qui se dilatent régulièrement avec la température ne peuvent être employés à résoudre le problème, car si l'on constatait même une augmentation du calorique spécifique avec le volume, on ne serait pas fixé sur la question de savoir s'il faut attribuer cet accroissement à l'augmentation du volume ou de la température, puisque l'un peut être la mesure de l'autre. Cependant il en est autrement des corps qui *se contractent* par la chaleur et qui présentent un maximum de densité à une certaine température; pour ceux-ci on peut dire que si l'on observe une diminution de la chaleur spécifique entre les limites de température auxquelles correspond le volume minimum, c'est bien à la variation du volume qu'il faut rapporter le phénomène et non à la température qui, elle, aurait dû produire un effet opposé.

Se laissant guider par ces idées, l'auteur a déterminé la dilatation et la chaleur spécifique des quatre alliages suivants :

ALLIAGE DE ROSE.

Bi	48.902
Sn	25.553
Pb	27.545
	100.000

chiffres qui conduisent à la formule $Bi^7Sn^6Pb^4$.

(1) Wilhelm Weber. UEBER DIE SPECIFISCHE WÆRME FESTER KŒRPER, INSBESONDERE DER METALLE *Poggendorff Annalen*, t. XX, p. 177.

ALLIAGE DE DARCET.

Bi	49.247
Sn	21.210
Pb	27.553
	100.000

d'où la formule $Bi^{13}Sn^{10}Pb^{8}$.

ALLIAGE DE LIPOWITZ.

Bi	49.98
Sn	12.76
Pb	26.88
Cd	10.38
	100.00

ce qui donne $Bi^{11}Pb^{6}Sn^{5}Cd^{4}$.

ALLIAGE DE WOOD.

Bi	55.74
Sn	13.73
Pb	13.73
Cd	16.80
	100.00

on en déduit $Bi^{4}PbCd^{2}Sn^{2}$.

La dilatation a été déterminée d'après la méthode que M. H. Kopp (1) a fait connaître. L'appareil perfectionné dont l'auteur s'est servi à cet effet se composait d'un réservoir sphérique, en verre, destiné à recevoir les corps à examiner, ainsi que de l'huile d'olive dont la dilatation avait été déterminée au préalable. Ce réservoir est fermé par un thermomètre rodé sur l'ouverture; la boule de ce dernier se trouve à peu près au centre du réservoir en verre. A la sphère en verre est soudé un tube très-étroit, exactement calibré et divisé en un certain nombre de parties égales (200). Ce tube a environ 20 centimètres de long. Si nous supposons maintenant l'appareil fermé et plein d'huile jusqu'à la division 0 de ce tube, il suffit, vu ses proportions, de le chauffer de 5 degrés environ pour provoquer l'ascension de l'huile jusqu'à la 200e division. On ne pourrait donc se servir de cet instrument qu'entre des limites restreintes de 5 degrés de température. Pour obvier à cet inconvénient, il se trouve vis-à-vis du tube un autre tube également soudé à la sphère et portant un entonnoir muni d'un robinet. Lorsque, par suite de la dilatation, l'huile est arrivée au bout du tube étroit, on ouvre le robinet et l'huile s'écoule dans l'entonnoir; en insufflant légèrement de l'air dans le tube, on force l'huile à descendre de nouveau jusqu'au 0 de l'échelle; cela fait, on ferme le robinet et l'appareil se trouve prêt à subir derechef l'influence d'une augmentation de 5 degrés de température. L'huile ayant encore rempli le tube, on la laisse couler et ainsi de suite: on peut donc, par ce moyen, employer cet appareil entre des limites de température aussi grandes que le permet l'huile elle-même. Il est clair qu'on aurait pu s'épargner cette manœuvre en prenant le tube étroit plus long, mais il y aurait eu un inconvénient plus grand encore; on peut, en effet, facilement s'assurer que si même l'appareil ne devait venir qu'entre 0 et 100 degrés, le tube devrait avoir 4 mètres de haut.

En soumettant cet appareil renfermant un volume connu d'huile d'olive et d'alliage fusible à l'action de températures croissantes, on observe l'ascension de l'huile dans le tube étroit; elle exprime la somme de la dilatation de l'huile et du corps à examiner: la première étant connue, on arrive à la connaissance de la seconde.

(1) H. Kopp, Ueber die Volumænderungen einiger Substanzen beim Erwærmen und Schmelzen, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1855, t. XCIII.

Nous transcrivons ici les résultats auxquels l'auteur est arrivé, et nous renvoyons pour les détails au mémoire original :

TEMPÉRATURES	MÉTAL DE ROSE — VOLUMES	MÉTAL DE DARCET — VOLUMES	MÉTAL DE LIPOWITZ — VOLUMES	MÉTAL DE WOOD — VOLUMES
0	1.00000	1.00000	1.00000	1.00009
5	1.00122	1.00250	1.00152	1.00000
10	1.00226	1.00552	1.00223	0.99950
15	1.00323	1.00756	1.00285	0.99778
20	1.00443	1.00981	1.00367	0.99695
25	1.00554	1.01284	1.00385	0.99585
30	1.00750	1.01531	1.00092	0.99660
35	1.01106	1.01825	0.99838	0.99757
40	1.01343	1.01720	0.99790	0.99889
45	1.01203	1.01320	0.99905	1.00043
50	0.99467	1.01261	1.00133	1.00187
55	0.99368	1.02250	1.00344	1.00345
60	0.99815	1.03160	1.00556	1.00487
65	1.00632	1.03723	1.00793	1.00643
70	1.01024	1.04380	Fusion.	1.00832
75	1.01082	1.04662	1.03133	1.01033
80	1.01140	1.04989	1.03620	1.01165
85	1.01200	1.05215	1.04057	Fusion.
90	1.01265	1.05395	1.04560	1.03150
95	Fusion.	Fusion.	1.05045	1.03562
100	1.04500	1.09514	1.05500	1.03971
105	1.04920	1.09913	1.06024	1.04382
110	1.05237	1.10327	1.06466	1.04817
115	1.05553	1.11062	1.06952	1.05256
120	1.05849	1.11465	1.07433	1.05688
125	1.06101	1.11862	1.07968	1.06124

On voit, par l'inspection de ce tableau, que chacun de ces alliages possède un maximum de densité. Erman avait déjà fait connaître ce fait pour l'un d'eux, pour l'alliage de Rose; les trois autres alliages partagent aussi cette propriété; il devient dès lors probable qu'il en est ainsi de tous les alliages de même nature.

Dans la seconde partie de ses recherches, l'auteur a déterminé les chaleurs spécifiques des mêmes alliages en vue de vérifier, comme nous l'avons dit, si les anomalies qu'ils montraient dans leur dilatation trouvaient leurs analogues dans la variation de la chaleur spécifique. C'est à la méthode du refroidissement que l'auteur a eu recours dans cette détermination, par la raison, très-importante ici, que ce procédé permet de suivre les variations qui peuvent affecter la chaleur spécifique d'une substance, aux diverses phases du refroidissement qu'elle éprouve, entre des limites de température extrême assez éloignées.

Telle qu'elle a été appliquée par Dulong et Petit, la méthode du refroidissement ne donne pas des résultats très-satisfaisants pour les corps solides, c'est ce qu'a fait voir M. Regnault. Le milieu de la substance soumise au refroidissement est toujours plus chaud que les parois du vase qui la renferme, ce sont celles qui rayonnent, c'est leur température qu'on devrait mesurer à des intervalles de temps égaux pour arriver à de bons résultats et non la température régnant au milieu. Cette méthode a donné pour toutes les substances expérimentées une chaleur spécifique trop grande; avant de l'appliquer elle devait donc subir quelques modifications ayant pour but d'éliminer ses inconvénients : l'auteur y est parvenu en mesurant

la température centrale de la substance soumise au refroidissement à l'aide d'un thermomètre, selon le procédé ordinaire et celle des parois du vase contenant la substance au moyen d'une *pile thermo-électrique*, placée à certaine distance sous ce vase, dans l'enceinte vide d'air où le refroidissement s'opère suivant les conditions ordinaires.

Ne voulant pas dépasser les limites d'un extrait, nous n'aborderons pas l'exposé des expériences que l'auteur a faites en vue de s'assurer jusqu'à quel point l'emploi d'une pile thermo-électrique constituait un perfectionnement à la méthode du refroidissement; nous nous bornerons à faire connaître les résultats auxquels il est arrivé.

Lorsque l'on soumet au refroidissement une certaine quantité de ces alliages chauffés à 120 degrés, c'est-à-dire au delà de leur point de fusion, la température tombe d'abord très-rapidement jusqu'au point de solidification et là *elle remonte d'une fraction de degré* pour finir par tomber ensuite rapidement. Au point où ces alliages présentent leur maximum de densité, leur température *remonte de sept degrés* environ, puis tombe régulièrement.

Ces résultats méritent d'être constatés; ils confirment, peut-on dire, ceux obtenus lors de l'étude de la dilatation : il se produit, en effet, des anomalies du même ordre pendant le refroidissement et pendant la dilatation de ces métaux; à chaque diminution de volume du métal correspond la mise en liberté d'une certaine quantité de chaleur.

On sait qu'il y a déjà assez longtemps que Rudberg (1), en étudiant les phénomènes qui accompagnent la solidification des alliages d'étain et de plomb, remarqua qu'un thermomètre plongé dans ces alliages fondus restait stationnaire à deux températures différentes, la première correspondant au point de solidification proprement dit et la seconde à une température inférieure. Il admit que ces alliages se composaient en réalité de deux autres fondant à des températures différentes et expliqua par là le double arrêt dans la chute du thermomètre. Cette hypothèse fut vivement combattue par Erman qui avait déjà remarqué à cette époque les anomalies que présentait l'eau pendant son refroidissement aux environs de 4 degrés. Il émit de son côté l'opinion qu'à la température où le second stationnement du thermomètre se faisait remarquer, ces métaux passaient peut-être par un maximum de densité. Les expériences que l'auteur a faites réalisent les prévisions d'Erman.

En calculant la chaleur spécifique de chacun de ces alliages pour les températures intéressantes et mettant en regard les chiffres qui représentent les volumes de ces métaux aux mêmes températures, on arrive aux tableaux suivants :

ALLIAGE DE ROSE :			ALLIAGE DE DARCET :		
Températures.	Volumes.	Chaleur spécifique.	Températures.	Volumes.	Chaleur spécifique.
29.0	1.00682	0.0474	29.0	1.01485	0.0621
38.5	1.01295	0.0562	41.5	1.01600	0.0528
68.2	1.00700	0.0545	56.5	1.02493	0.0650
100.0	1.04500	0.0881	101.3	1.09980	0.0901
ALLIAGE DE LIPOWITZ :			ALLIAGE DE WOOD :		
28.0	1.00321	0.0634	53.25	1.00265	0.0575
50.0	1.00115	0.0544	93.0	1.03735	0.0618
90.5	1.05042	0.0625			

On voit par l'inspection de ces tableaux que *les variations de la chaleur spécifique suivent les variations de volume indépendamment de la température.*

Les chiffres exprimant la chaleur spécifique de ces alliages ne confirment aucun la loi de Neumann, ils sont tous trop grands; ceci n'a rien qui doive surprendre, vu qu'ils se rapportent tous à des températures qui se trouvent soit très-près du point de fusion, soit très-près des maxima de densité de ces métaux.

(1) Rudberg. Ueber eine allegemeine Eigenschaft der Metallegirungen, *Poggendorff Annalen*, t. XVIII, p. 240.

LA PARFUMERIE FRANÇAISE A L'EXPOSITION DE VIENNE.

L'industrie de la parfumerie se divise en deux catégories bien distinctes : celle des fabricants de matières premières, dont l'exploitation a lieu dans le midi de la France, notamment à Grasse (Alpes-Maritimes), et celle des parfumeurs proprement dits, dont les maisons sont à Paris et dans certaines grandes capitales.

La première de ces industries était bien représentée à Vienne par les exposants français, quoique peu nombreux. Des progrès réels ont été accomplis en ce qui regarde les procédés de fabrication, l emploi des matières nouvelles, la bonne qualité des produits et leur introduction dans toutes les parties du monde.

C'est une industrie naturellement française, qui a rendu, ces dernières années, des services considérables à l'agriculture de la partie méridionale de notre pays, par l'extension qu'elle a donnée aux cultures florales qui en sont la base.

Le rapport du délégué français à l'Exposition de Vienne constate ainsi ces excellents résultats, de même que la supériorité des articles français se rapportant à la parfumerie proprement dite, qui n'ont pas de rivaux dans le monde, sous le rapport de la finesse et de l'élégance de la forme.

Nous bornant au domaine des matières premières qui sont la base de cette industrie, il est indispensable de signaler des produits tout à fait nouveaux, qui n'avaient pas encore été obtenus, malgré les plus actives recherches, et qui proviennent de la fabrication de MM. Roure-Bertrand fils, de Grasse. Nous voulons parler des essences de jasmin, de tubéreuse, de violette, de réséda, de cassie et de jonquille. On sait que, jusqu'à ce jour, on n'avait réussi à extraire les parfums délicats de ces plantes qu'au moyen du traitement par les éthers ou le sulfure de carbone, ou par les méthodes diverses de macération et d'absorption. On obtenait ainsi des matières plus ou moins chargées de parfum, des extraits qui exigeaient pour leurs applications des manipulations difficiles et compliquées, et qui étaient loin de posséder la suavité odorante des fleurs fraîches. Le procédé au sulfure de carbone a été absolument abandonné et les autres méthodes de macération et d'absorption par les huiles et les graisses nécessitent des quantités énormes de matières pour arriver à des résultats relativement minimes.

MM. Roure-Bertrand fils ont cherché à appliquer la distillation à ces plantes qui s'étaient montrées jusqu'à ce jour rebelles à ce procédé, et ils ont réussi, par des méthodes qui leur sont propres et au moyen d'appareils ingénieux et parfaitement combinés, à distiller ces plantes, comme on le fait pour la rose, la fleur d'oranger, etc., et à en produire de véritables essences rectifiées. Il est facile de comprendre tout le parti qu'on peut tirer de ces nouveaux produits, car les gens du métier savent combien il est difficile de se procurer, par exemple, des poudres de riz parfumées aux fleurs naturelles. On connaît à Grasse le travail qu'exige cette fabrication ; les fleurs s'épanouissent trop lentement ou trop précipitamment et l'on est souvent obligé de renvoyer à l'année suivante la confection définitive de ce produit, qui est recherché par le beau sexe de toutes les parties du monde. Avec les nouvelles essences, le problème de la fabrication de ces poudres est résolu, et quelques gouttes suffisent pour les parfumer d'une façon plus parfaite que par les anciens procédés. On obtient aussi le même résultat pour tous les autres articles de parfumerie, notamment pour les savons auxquels il est si difficile de donner autrement le parfum de la fleur fraîche éclose.

C'est, en somme, le domaine des essences agrandi, c'est l'introduction dans l'industrie de six nouvelles substances, entièrement solubles dans l'alcool, réduites à leur minimum de concentration, et qui se recommandent par leurs qualités naturelles et leur emploi facile.

Nous ne nous occuperons pas des autres produits remarquables qui sont fabriqués par MM. Roure-Bertrand fils, nous n'avons pas mission de faire l'éloge, d'ailleurs bien mérité, de ces habiles industriels, mais nous devions signaler à nos lecteurs, parmi lesquels il en est qui s'occupent de parfumerie, des matières complétement nouvelles, fort remarquables au

double point de vue chimique et pratique, et appelées à rendre d'importants services dans l'industrie. Le Jury de l'Exposition de Vienne en a jugé ainsi, car il a décerné, en 1873, à la maison Roure-Bertrand fils, la grande médaille de mérite.

LA BIÈRE CONCENTRÉE.

On connaît depuis longtemps le lait concentré ou condensé, et l'on en fait largement usage dans presque toutes les parties du monde. On propose aujourd'hui d'appliquer à la bière un procédé semblable à celui que l'on emploie pour la condensation du lait. Cette idée appartient à M. P. E. Lockwood, qui l'a émise il y a déjà plus d'un an; après s'être mis en rapport avec les Compagnies suisse et anglaise du lait condensé et avoir travaillé avec un éminent chimiste qui s'est beaucoup occupé de la partie chimique de la brasserie, il a trouvé le moyen de condenser la bière et l'a fait breveter en Angleterre et dans plusieurs autres pays. Le procédé, qui est relativement très-simple, peut donner des résultats d'un intérêt considérable et apporter de grandes modifications dans le commerce d'exportation de la bière. La bière, ou *stout*, peut être prise à toutes les phases de la fermentation, mais il est préférable d'opérer sur de la bière qui est bonne à boire; on la fait évaporer dans le vide jusqu'à ce qu'on l'ait débarrassée en grande partie de son eau et de son alcool, et qu'elle soit réduite à l'état de substance épaisse et visqueuse, qui aurait la consistance de la mélasse ou du lait condensé. Cet alcool et cette eau se dégagent naturellement en vapeur, qui est à son tour condensée dans un récipient réuni à l'appareil d'évaporation. On obtient l'alcool en distillant de nouveau le liquide pris dans le condenseur, et si l'appareil de rectification fait suite aux précédents, toute l'opération peut être effectuée d'une seule fois. Cet alcool peut être mélangé de nouveau à la bière condensée, soit avant qu'on l'enferme dans les caisses de fer-blanc ou autres, soit plus tard, à une époque quelconque. Par ce procédé de condensation, la bière est réduite au huitième ou au douzième de son volume primitif, suivant la force originelle; et, comme la fermentation est arrêtée par la chaleur employée, l'on peut compter que le mélange condensé se conservera parfaitement pendant un temps indéfini dans tous les climats. Le moyen de refaire la bière, c'est-à-dire de reconstituer le mélange en boisson, est excessivemeut simple; il consiste tout uniment à rétablir le volume d'eau que l'on a enlevé et à remettre en train la fermentation par l'emploi d'une petite quantité de levûre ou de tout autre ferment. Après quarante-huit heures, la bière peut être soutirée et servir à la consommation, ou elle peut être mise en bouteilles de la manière ordinaire. Il n'est pas même nécessaire de faire usage d'un ferment quelconque, et il suffira de mettre la bière en bouteilles en la chargeant d'acide carbonique avec un des appareils qui servent à faire des eaux gazeuses. Il importe de mentionner que le procédé de M. Lockwood est entièrement différent de ceux que l'on emploie pour produire de la bière avec du moût solidifié ou condensé, procédé qui a été garanti par plusieurs patentes. Le moût, sous toutes les formes qu'il peut prendre, n'est qu'un extrait de malt et de houblon qui n'a pas encore été converti en bière par la fermentation, tandis que la bière condensée est de la bière véritable qui a fermenté et qui a toutes les propriétés de celle qui sort d'une brasserie. En faisant de la bière avec du moût solidifié, il est indispensable d'établir la fermentation et d'employer beaucoup de temps pour obtenir l'arome et l'alcoolisation convenables, ce qui peut entraîner, dans les climats chauds, la non-réussite des opérations et la perte complète du liquide. Bien plus, en admettant que le brassin réussisse complétement, on n'aurait en somme que de la bière toute jeune, tandis que, avec le procédé que nous indiquons, il ne faut que quarante-huit heures pour reconstituer entièrement une boisson qui est de la bière vieille, et cela avec l'assurance presque complète de réussir, malgré les influences climatériques.

Ce nouveau procédé, si intéressant au point de vue chimique et à celui de la production d'un article nouveau d'alimentation, est aussi d'une importance considérable par rapport au commerce d'exploitation de la bière. La valeur des bières exportées annuellement d'Angleterre est d'environ 2,000,000 $^1/_2$ sterling (62,500,000 francs), et le coût de l'embouteillage, de

la mise en tonneaux et de l'affrétement doit être quelquefois énorme, car les barils seuls coûtent 25 schellings (27 fr. 25) pièce, et n'ont presque pas de valeur dans l'Inde et dans les contrées où l'on exporte la bière. La bière condensée, représentant le produit d'un baril, peut être réduite aux neuf dixièmes de son volume primitif, et la caisse en étain ou fer-blanc dans laquelle peut être exporté le mélange ne coûte au plus que 18 pence (1 fr. 80), de sorte que l'on économise ainsi les trois quarts de l'affrétement. Les dépenses de condensation et de revivification de la bière sont insignifiantes en comparaison de celles que nous venons de mentionner; et, d'après ces motifs, il est probable que le procédé de M. Lockwood sera adopté avec le plus grand empressement par le commerce d'exportation. Cette invention a surtout le mérite de s'appliquer à toute espèce de bière; d'où il suit que les bières légères et à bon marché pourront être exportées à l'état condensé dans les régions tropicales et sous-tropicales, où elles pourront être facilement reconstituées, car la qualité de l'eau ajoutée a fort peu d'importance lorsque celle de l'eau qui a été employée pour la première fabrication de la bière remplissait les conditions convenables. En ce moment, les bières alcooliques, et par conséquent chères, sont les seules qui puissent supporter l'exportation dans les pays chauds; il y aura donc grand avantage pour les habitants de ces régions et même des autres pays de pouvoir consommer des bières légères et moins chères qu'ils pourront produire eux-mêmes et tirer au tonneau. Il est vraiment difficile de fixer une limite à la quantité de bière ainsi condensée qui peut être absorbée par le commerce d'exportation. Quant à la reconstitution de la bière et à sa mise en bouteilles dans l'Inde, rien ne paraît s'opposer à une réussite complète, car on sait qu'il y a déjà dans ce pays assez de bouteilles vides pour édifier deux fois plus de pyramides qu'il n'y en a en Égypte, et qu'elles se vendent même à meilleur marché que les vieilles bouteilles en Angleterre. (*Standard.*)

ASSOCIATION FRANÇAISE POUR L'AVANCEMENT DES SCIENCES.

76, rue de Rennes.

La quatrième année de cette Association s'est ouverte et affirmée le 19 août dernier, à Nantes, lieu choisi pour la réunion de cette année. On sait que la première a eu lieu à Bordeaux, la seconde à Lyon et la troisième à Lille.

Un magnifique volume de 1,200 pages paraît à la suite de chaque session, un mois environ avant l'ouverture d'une nouvelle réunion.

Le volume qui rend compte de la session de 1874, qui a eu lieu à Lille, vient donc de paraître et ne le cède en rien aux précédents en documents sérieux et d'une grande valeur. Le volume forme cette année 1,332 pages et plusieurs planches hors texte l'accompagnent.

Nous allons extraire de ce volume une note importante sur les couleurs d'aniline due à un des savants les plus compétents sur cette partie de la chimie, M. Ch. Lauth.

Sans doute, il y aurait bien d'autres notes précieuses à reproduire de ce volume si riche, mais notre but est de donner seulement une marque d'intérêt à l'Association française, et nos lecteurs savent que le *Moniteur scientifique* s'applique avant tout à publier des travaux inédits et les Mémoires des savants étrangers qui resteraient souvent inconnus des chimistes français, sans ce soin, fort coûteux pour nous. Le volume de l'Association est d'ailleurs en vente, et il est juste que l'administration garde pour elle le bénéfice des excellents travaux qu'elle a mis au jour à grands frais.

Sur quelques matières colorantes dérivées de l'aniline.

Par M. Ch. Lauth.

(Historique fait au Congrès de l'Association française, à Lille, dans sa séance du 26 août 1874.)

Vous savez, Messieurs, que les dérivés méthylés de l'aniline servent à fabriquer des matières colorantes, violettes et vertes d'une très-grande pureté; ces matières ont remplacé aujourd'hui tous les autres produits analogues et sont l'objet d'une fabrication dont l'importance aug-

mente journellement; le chiffre d'affaires auquel elle atteint annuellement doit être voisin de huit à dix millions de francs.

En 1861, on ne connaissait comme matière colorante violette que le violet de Perkins, le créateur de l'industrie anilique, découvert et fabriqué par lui dès 1856, et le violet à l'aldéhyde que j'ai fait connaître moi-même en 1860.

J'eus l'idée, à cette époque, d'étudier l'influence qu'exercerait, sur la production des matières colorantes, l'introduction dans l'aniline de divers radicaux alcooliques, et je montrai qu'en soumettant à l'action d'agents déshydrogénants le dérivé méthylé de l'alinine, la méthylaniline, on obtient une matière violette dont j'ai décrit les propriétés ainsi que les aptitudes tinctoriales.

Le violet de méthylaniline possède malheureusement une stabilité à la lumière bien moindre que celle du violet Perkins, et comme je venais d'éprouver un véritable échec en présentant à l'industrie le violet à l'aldéhyde si peu solide, qu'une exposition de quelques minutes à la lumière du soleil le modifie complétement, je conclus, trop vite malheureusement, que l'industrie reculerait devant son emploi. Je considère néanmoins que la découverte de ce produit et de ce procédé m'appartient exclusivement.

En 1864, M. Hofmann fut amené, à la suite de ses brillantes recherches sur les couleurs d'aniline, à tenter l'introduction des radicaux alcooliques dans la rosaniline; il obtint ainsi, par l'action des iodures monoatomiques une matière colorante violette qu'il fit breveter en Angleterre et en France. Peu après, elle fut présentée au commerce et donna lieu à une fabrication des plus importantes.

Le succès du violet d'Hofmann porta M. Poirrier et M. Bardy à reprendre mes anciens travaux; ils firent connaître en 1866 : 1° un procédé économique de fabrication de la méthylaniline, qui consiste d'une manière générale à chauffer sous pression un mélange de chlorhydrate d'aniline et d'alcool méthylique; 2° divers modes de transformation des alcaloïdes ainsi obtenus en matière colorante; l'un de ces modes consiste à chauffer au bain-marie un mélange d'alcaloïdes, de chlorate de potasse et d'iode; il fonctionna sous les yeux du jury de 1867, lors de sa visite à l'usine de M. Poirrier.

A la fin de 1866, je repris mes expériences de 1861 et je fus assez heureux pour trouver un procédé très-avantageux de fabrication de violet qui fonctionne depuis cette époque dans l'usine Poirrier; il consiste à chauffer dans une étuve des pains formés d'un mélange d'alcaloïdes, de nitrate de cuivre, de sel marin, d'acide acétique et d'une forte proportion de sable siliceux. Je n'insiste pas sur la description de mon procédé; il a été décrit avec grands détails dans un mémoire récent de M. Hofmann, et je saisirai cette occasion de regretter que ce savant n'ait pas cru devoir, en publiant un procédé industriel, signaler au moins le nom de celui qui l'avait découvert.

En opérant comme il vient d'être dit, on obtient un violet d'une certaine nuance; c'est celui dont je présente ici l'échantillon teint; mais il importe pour le teinturier d'avoir entre les mains diverses nuances de violet, variant du très-rouge au très-bleu, car on ne saurait obtenir, en mélangeant à un violet bleu de la fuchsine, ou à un violet rouge du bleu, des tons aussi purs qu'avec le violet seul, ou, en d'autres termes, les mélanges des deux matières colorantes ne donnent pas la même pureté de ton qu'une matière unique. Il a donc fallu chercher le moyen d'obtenir d'autres produits plus rouges et plus bleus; les efforts combinés de M. Poirrier, de M. Bardy et de moi-même atteignirent ce but; on obtient des violets plus bleus en introduisant dans le violet primitif de nouvelles quantités de méthyle, ou d'autres radicaux alcooliques; je citerai notamment le benzyle et je rappellerai que mon ami M. Grimaux et moi avions, en 1866, indiqué pour la première fois l'action intéressante du chlorure de benzyle sur les matières colorantes; cet agent précieux est devenu indispensable aujourd'hui à l'industrie, qui le produit d'ailleurs très-économiquement.

Inversement, on produit des violets moins rouges soit en expulsant une certaine quantité de méthyle du violet primitif, soit en prenant comme matière première un alcaloïde très-peu méthylé : j'entends par là de la monométhylaniline, tandis que d'ordinaire on opère sur de la diméthylaniline.

Tels sont les points les plus importants relatifs à l'histoire des *violets de Paris*; depuis lors,

la fabrication de ces produits s'est améliorée au point de vue de la qualité et du prix de revient, mais aucun fait nouveau important n'y a été apporté.

J'aborde maintenant l'histoire du vert dit de méthylaniline; on sait que le vert d'aniline est le résultat ultime de l'introduction du méthyle dans le rouge d'aniline; en faisant réagir de l'iodure de méthyle sur la rosaniline, on obtient d'abord du violet Hofmann, puis ce violet lui-même, se combinant à l'iodure, donne naissance à du vert.

Ce simple exposé suffit pour faire comprendre qu'il y avait lieu d'essayer l'action de l'iodure de méthyle sur le violet de Paris, dont le prix de revient est très-inférieur à celui du violet Hofmann. La transformation du violet de Paris en vert se produit effectivement; j'ai constaté ce fait dès 1868 et, depuis cette époque, tout le vert fabriqué dans l'usine Poirrier est produit non plus avec la fuchsine, mais bien avec le violet de Paris, ce qui réduit dans une large proportion l'emploi si dispendieux de l'iode.

On sait, par les travaux de MM. Hofmann et Girard, que le vert d'aniline renferme de l'iode de constitution : c'est le diiodométhylate de rosaniline triméthylée. Cet iode est-il réellement indispensable à la production du vert? Ne peut-on remplacer l'iodure de méthyle par un autre éther méthylique? Cette question fut, dans notre usine, l'objet de nombreuses recherches; elle a été résolue par M. Baubigny, qui remplaça l'iodure par le nitrate de méthyle. Dans une note publiée en 1872, nous avons indiqué, M. Baubigny et moi, les conditions dans lesquelles la réaction s'effectue. Elle donne naissance à un vert bleu duquel on peut aisément extraire le vert cristallisé que nous avons lancé dans le commerce depuis plus de deux ans.

L'exposé qui précède montre quels ont été notre constante préoccupation et le but que nous poursuivons depuis quelques années. Nous avons cherché et nous avons réussi à supprimer complétement l'emploi de l'iode dans l'industrie des matières colorantes; c'est un résultat dont l'importance ne peut échapper, lorsqu'on songe que l'iode, qui valait 30 francs le kilogramme il y a dix ans, est monté rapidement aux environs de 120 francs. Depuis que nous l'avons remplacé dans notre industrie, ce précieux agent thérapeutique n'a pas tardé à baisser de prix et à se rapprocher de sa valeur primitive.

L'exposé que je viens d'esquisser montre que l'industrie des couleurs de méthylaniline est absolument française : toutes les découvertes qui y ont trait ont été faites en France et par des chimistes français.

M. A.-W. Hofmann a déterminé la décomposition des matières colorantes dérivées de la méthylaniline et a publié un travail étendu sur leurs propriétés et leur constitution. D'après lui, ces produits sont identiques avec ceux que l'on obtient en partant de la rosaniline; cette identité est établie non-seulement par leur composition centésimale, mais encore par la similitude des décompositions chimiques et des propriétés générales.

Il n'est guère permis, en présence d'un travail aussi considérable, de mettre cette identité en doute; aussi ne présenterai-je les observations suivantes qu'avec une très-grande réserve et dans le but de compléter l'histoire des couleurs de méthylaniline et de poser un jalon pour l'avenir.

On sait que la rosaniline dérive du mélange d'aniline et de toluidine, et que tous les produits qui en découlent renferment les résidus de l'aniline et de la toluidine. Dans la fabrication des couleurs de méthylaniline on ne se sert au contraire que d'aniline pure, et l'expérience a démontré que la toluidine non-seulement est inutile, mais au contraire nuisible à la production de ces matières colorantes.

A première vue donc, il semblait rationnel d'admettre que les dérivés de la rosaniline et ceux de la méthylaniline présentent une constitution différente; et comme leur composition centésimale donne des chiffres identiques, on pourrait expliquer ce fait en rappelant que la toluidine et la méthylaniline sont isomériques.

Lorsque MM. Hofmann et Martius eurent montré qu'à une température de 300 degrés le chlorhydrate de méthylaniline se transforme en chlorhydrate de toluidine, l'idée vint à ces chimistes que dans la fabrication de la méthylaniline on produit toujours de la toluidine ou de la méthyltoluidine, et qu'en conséquence on se sert dans la production des matières colo-

rantes, non pas de méthylaniline pure, mais d'un mélange de cette base et de méthyltoluidine; dès lors l'identité du violet de Paris et du violet Hofmann devenait très-probable. MM. Girard et de Laire, M. Émile Kopp, dans leurs traités, ont également admis cette opinion. J'ai démontré en 1873 qu'elle ne reposait pas sur des faits exacts et que la méthylaniline commerciale, celle dont on se sert pour la production du violet, est absolument exempte de toluidine.

En conséquence, il faut, pour admettre l'identité des violets et des verts dérivés de la méthylaniline avec les dérivés de la rosaniline, supposer que la transformation de la méthylaniline en toluidine a lieu dans les chambres d'oxydation, et cette migration du groupe méthyle, que MM. Hofmann et Martius n'ont réalisée en vase clos qu'à 300 degrés, s'opérerait en réalité déjà à la température ordinaire dans la transformation par déshydrogénation des alcaloïdes en matière colorante. Cette hypothèse n'est pas inadmissible, mais elle laisse un doute dans mon esprit.

Je reconnais que la plupart des réactions des deux séries de corps sont identiques; j'ajouterai même à celles qui ont été publiées les faits suivants :

1° Lorsqu'on traite les violets par le permanganate de potasse, dans la proportion de 15 grammes de violet pour 20-22 grammes de permanganate dissous dans 4 litres d'eau, et qu'on ajoute peu à peu 200 centimètres cubes d'acide acétique, on transforme les deux violets en produits rouges de propriétés et de nuances très-voisines.

2° Lorsqu'on traite les violets par un excès d'acide chlorhydrique en présence de grenaille d'étain à chaud, on obtient une liqueur incolore; en y ajoutant du bichromate de potasse, puis un excès d'ammoniaque, et reprenant par l'acide acétique, on obtient dans les deux cas une liqueur violette de nuance très-voisine; la réduction, de même que la réoxydation, ne marche pas aussi vite dans un cas que dans l'autre, mais les résultats paraissent les mêmes.

3° Lorsqu'on soumet les deux violets à la distillation, à l'état de chlorhydrate, d'acétate ou de base, on obtient dans les deux cas un mélange d'alcaloïdes, dans lesquels on peut observer les réactions caractéristiques de la toluidine; mais cette expérience n'est pas non plus concluante, puisqu'on peut lui objecter qu'à la température élevée à laquelle a lieu la décomposition du violet, MM. Hofmann et Martius ont transformé la méthylaniline en toluidine.

4° La réduction en tubes scellés après excès d'acide iodhydrique ($D = 2$) n'a pas donné d'alcaloïdes, à 200 degrés, et il m'a paru inutile de pousser l'expérience plus loin parce que l'objection que je viens de signaler aurait pu, dès lors, être soulevée également dans ce cas.

A côté de ces expériences qui tendent à confirmer l'identité des deux produits, je dois mentionner les suivantes qui prouvent au contraire qu'il y a réellement une différence entre eux :

1° Lorsqu'on ajoute à une dissolution de violet de Paris dans l'eau, une goutte d'acide acétique, la nuance n'est pas modifiée; dans le cas du violet d'Hofmann, la couleur passe instantanément du violet au bleu.

2° Le violet Hofmann est beaucoup plus altérable que le violet de Paris sous l'influence de la température; ainsi 5 grammes de violet de Paris, chauffés successivement à 110, 145, 170 degrés en deux heures, n'ont subi que très-peu de modifications; dans les mêmes conditions, le violet Hofmann est complétement altéré, la matière colorante est détruite en totalité.

3° J'ai constaté il y a longtemps que, sous l'influence de divers alcaloïdes, et notamment de la toluidine, en présence d'acétate de potassium, le violet de Paris se transforme en bleu; mais la réaction est délicate; à peine atteint-on 150 ou 160 degrés, le bleu est détruit, il donne dans ces circonstances, avec l'alcool acidifié, une dissolution verte d'une couleur très-laide.

Le violet Hofmann, dans les mêmes circonstances, donne un bleu relativement très-stable.

Je n'ai pas l'intention de donner à ces faits une valeur exagérée; la non-identité des produits ne sera démontrée que lorsque, par une décomposition simple et bien nette, on aura extrait des deux produits des dérivés différents, absolument caractérisés. Je crois cependant pouvoir dire que, dans l'état actuel des choses, un doute est permis, et à l'appui de cette manière de voir, je rappellerai que les expériences de M. Rosenstiehl ont prouvé l'existence de deux matières colorantes, plus voisines encore l'une de l'autre que le violet de Paris ne l'est du violet Hofmann à savoir : la rosaniline et la pseudorosaniline. Ces deux corps subissent

sous toutes les influences des réactions identiques; ils se transforment en violet, en vert, en bleu, dans les mêmes conditions; tous leurs dérivés sont semblables, et cependant l'un dérive de la toluidine, tandis que l'autre dérive d'un de ses isomères, la pseudotoluidine, et ces deux alcaloïdes se retrouvent intacts lorsqu'on remonte de la matière colorante aux alcaloïdes générateurs.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 19 juillet. — M. FAYE annonce qu'il a terminé la longue discussion sur la loi des tempêtes et c'est par M. Espy, dont il réfute le théorème célèbre, qu'il termine, en effet, ses querelles avec tous ses adversaires.

— De la suite qu'il serait nécessaire de donner aux recherches expérimentales de plasticodynamique; par M. DE SAINT-VENANT. — C'est un appel chaleureux à M. Tresca pour l'engager à continuer ses recherches, dont son premier mémoire *sur l'écoulement des corps solides* (1) a révélé une branche nouvelle de la mécanique. Cette partie de la science s'occupe des mouvements intérieurs des corps solides à l'état de plasticité. Elle permet d'espérer qu'on arrivera à connaître non-seulement les lois qui régissent tout un ordre de phénomènes peu étudiés, mais encore la manière dont s'accomplissent beaucoup de transformations industrielles, telles que le pétrissage, le poussage ou filage et le moulage des pâtes, le laminage, le forgeage, le poinçonnage, l'étampage ou l'emboutissage des métaux, et à déduire de cette connaissance les conditions de la meilleure et de la plus avantageuse production de ces transformations.

M. Tresca a trouvé avec bonheur et il a révélé dans son dernier Mémoire, celui du poinçonnage, le principe fondamental de la science nouvelle.

Mais bien des recherches sont encore nécessaires pour que la plasticodynamique soit en mesure de fournir ou seulement de promettre les résultats désirés. Suit un programme d'expériences pour l'exécution desquelles le budget tout entier accordé au Conservatoire des arts-et-métiers ne suffirait pas.

Je ne cesserai donc, dit en terminant M. de Saint-Venant, d'adjurer notre confrère de donner à l'œuvre nouvelle dont il a eu le premier l'intuition. le complément nécessaire sans lequel j'ai la conviction que la plasticodynamique se trouverait arrêtée dès ses premiers pas et comme paralysée. En un mot, le digne académicien prie M. Tresca de ne pas s'endormir dans son fauteuil, comme le font la plupart de ses confrères, une fois arrivés aux honneurs, et de se remettre à la besogne, et plus vite que cà.

M. Tresca, très-flatté de ce que M. de Saint-Venant vient d'appeler à nouveau l'attention du monde savant sur les déplacements moléculaires dont ses premières expériences sur l'écoulement des corps ont permis de signaler la marche générale, reconnaît que cet ordre de phénomènes ne sera suffisamment connu qu'à la suite d'expériences nombreuses et très-désirables. Il promet de tenir compte des expériences complémentaires indiquées par son illustre confrère. Mais il vient à peine de terminer son nouveau Mémoire sur le rabotage, sur l'écrasement et le forgeage, il demande donc un peu de repos, tout en promettant de faire ce que désire M. de Saint-Venant, le plus promptement qu'il pourra. — Faut profiter de ses beaux jours, on ne peut raboter toujours, semble dire M. Tresca.

— A propos d'un Mémoire de M. Chevreul, ayant pour titre : *Exposé des sources d'où découlent les facultés instinctives et intellectuelles des animaux et de l'homme*, M. BOUILLAUD lit une Note intitulée : *Considérations cliniques et expérimentales sur le système nerveux, sous le rapport de son rôle dans les actes régis par les facultés sensitives, instinctives et intellectuelles, ainsi que dans les actes locomoteurs dits volontaires*. L'honorable professeur s'applique à résumer, dans cette Note, les travaux de Flourens et les siens propres, dont la publication remonte à une trentaine d'années.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, livr. 197^e, du 1er mars 1865, p. 230.

Voici en quels termes M. Édouard Fournier analyse et juge la communication de M. Bouillaud dans la *Gazette des Hôpitaux :*

« On sait que, par des ablations successives pratiquées sur la matière encéphalique d'un grand nombre de pigeons et de petits mammifères, Flourens était arrivé à ces deux conclusions : 1° que les lobes cérébraux sont le siége de toutes les perceptions, de l'instinct et de l'intelligence ; 2° que la faculté de coordonner les mouvements en marche, saut, vol ou station dérive exclusivement du cervelet.

Tout en admettant l'exactitude des expériences de M. Flourens, M. Bouillaud n'en avait pas accepté intégralement les conclusions. C'est ainsi qu'il n'avait pas admis que les lobes cérébraux sont le siége exclusif de la perception des sensations, parce que, après l'ablation de ces lobes, l'animal se meut quand on l'excite, l'iris se contracte quand on approche une lumière des yeux. Il n'avait pas admis non plus que le cervelet coordonne tous les mouvements de locomotion et de préhension. Pour M. Bouillaud le cervelet est le *législateur* de tous les mouvements équilibrés : station, marche, course, saut, danse, etc., il est aussi le siége de la mémoire de ces mouvements et de l'instinct particulier qui nous pousse à nous mouvoir. Enfin le cerveau, sans préjudice de ses autres usages, serait le siége des centres coordinateurs des mouvements nécessaires à l'exécution d'un grand nombre d'actes intellectuels et de la parole en particulier.

Les travaux de M. Bouillaud constituent, avec ceux de Gall et de Flourens, le premier pas vers le débrouillement des fonctions du cerveau ; mais il restait encore beaucoup à faire.

Il fallait donc faire table rase de tous ces *principes coordinateurs*, *législateurs* et autres, et mettre à leur place ce qui constitue la *matière constitutionnelle* du cerveau, c'est-à-dire l'ensemble des choses senties, y compris les impressions de *souvenir* et l'ensemble des mouvements réactionnels qui succèdent à l'activité du cerveau s'exerçant sur les choses senties, actuelles ou de souvenir. Il fallait faire le dénombrement exact de toutes ces choses, les classer ensuite physiologiquement et déterminer enfin les conditions organiques qui président au mécanisme de la *fonction cérébro-motrice*, dont la *fonction-langage* n'est qu'une forme particulière.

En d'autres termes, avant d'expérimenter avec fruit sur le cerveau, il fallait avoir *l'idée expérimentale utile*, et cette idée expérimentale ne pouvait naître que du débrouillement physiologique de la vie cérébrale et du classement logique de tous les éléments qu'elle renferme. L'idée expérimentale ayant été trouvée et bien définie, il devenait relativement facile, en invoquant les faits pathologiques déjà existants et l'expérimentation, de déterminer les conditions organiques fondamentales de l'activité fonctionnelle du cerveau. C'est le programme que nous nous sommes imposé et que nous avons suivi soit dans notre *Physiologie du système nerveux*, soit dans notre *Mémoire sur le fonctionnement du cerveau*. M. Bouillaud trouverait au besoin, dans ce dernier Mémoire, l'explication vraie des phénomènes que présentaient les animaux mis en expérience par lui et par Flourens. Cette explication n'était pas possible avant ce que nous avons dit touchant les *conditions* de la mémoire. »

— Sur une distinction entre les produits organiques naturels et les produits organiques artificiels; par M. L. Pasteur.

Tous les produits artificiels des laboratoires sont à image superposable. Au contraire, la plupart des produits organiques naturels, je pourrais dire tous ces produits, si je n'avais à nommer que ceux qui jouent un rôle essentiel dans les phénomènes de la vie végétale et animale, sont dissymétriques, de cette dissymétrie qui fait que leur image ne peut leur être superposée.

Ce passage est extrait d'une Leçon sur la dissymétrie moléculaire que j'ai professée, en 1860, devant la Société chimique de Paris. J'ajoutais :

On n'a pas encore réalisé la production d'un corps dissymétrique à l'aide de composés qui n'ont pas ce caractère.

Dans l'introduction de l'ouvrage que M. Schützenberger vient de publier sur les fermentations, l'auteur, après avoir rappelé les passages qui précèdent, leur oppose le fait de la pro-

duction de l'acide paratartrique au moyen de l'acide succinique inactif du succin ou de l'acide succinique de synthèse directe, et il conclut en ces termes :

Ainsi tombe la barrière que M. Pasteur avait posée entre les produits naturels et artificiels. Cet exemple nous montre combien il faut être réservé dans les distinctions que l'on croit pouvoir établir entre les réactions chimiques de l'organisme vivant et celles du laboratoire.

Contrairement à ce que pense M. Schützenberger, cette barrière existe toujours. Les propositions que je viens de rappeler sont aussi vraies aujourd'hui qu'en 1860. Non, il n'existe pas dans la science un seul exemple d'un corps inactif qui ait pu, être jusqu'à présent, transformé en un corps actif par les réactions de nos laboratoires.

Transformer *un corps inactif en un autre corps inactif*, qui a la faculté de se résoudre simultanément en un corps droit et en son symétrique, n'est en rien comparable à la possibilité de transformation d'*un corps inactif en un corps actif* simple. C'est là ce qu'on n'a jamais fait; c'est là, au contraire, ce que la nature vivante fait sans cesse sous nos yeux, et telle est la proposition formulée dans les citations précédentes.

C'est, en effet, en partant de la conviction que les réactions ordinaires de nos laboratoires sont impuissantes à créer la dissymétrie moléculaire, que j'ai osé prédire successivement : 1° que M. Dessaignes n'avait pu découvrir les acides malique et aspartique, mais seulement leurs isomères inactifs; 2° que MM. Perkin et Duppa n'avaient pu produire l'acide tartrique ordinaire, au moment où ces habiles chimistes venaient d'annoncer qu'ils y étaient parvenus; 3° enfin que, récemment, j'ai soutenu que la mannite n'était qu'apparemment inactive; que son pouvoir rotatoire devait exister, mais trop faible pour être mis en évidence par les moyens habituels, et cela, au moment même où deux chimistes étaient portés à conclure que la mannite était un corps inactif pouvant donner des dérivés actifs. Depuis lors, ma prévision a été confirmée par M. Bichat et par M. Bouchardat.

— Observations relatives à la dernière communication de M. Hirn. Importance de baser la nouvelle théorie de la chaleur sur l'hypothèse de l'état vibratoire des corps; par M. A. Ledieu.

— Note sur la chronologie et la géographie de la peste au Caucase, en Arménie et dans l'Anatolie, dans la première moitié du XIXe siècle; par M. J.-D. Tholozan.

— M. Ch. Sainte-Claire-Deville présente, au sujet d'une observation faite par M. Le Verrier dans la précédente séance, les remarques suivantes :

« M. Le Verrier s'est plaint de ce que ma communication a été imprimée au *Compte-rendu* sans avoir été lue en séance. N'ayant pu la présenter moi-même, je l'avais fait remettre à M. le Secrétaire perpétuel avec prière de la lire. Je ne suis donc en rien responsable de cette petite irrégularité. »

— L'Académie procède à la nomination d'un membre dans la section d'astronomie en remplacement de feu M. Mathieu.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 60,

M. Mouchez obtient	33	suffrages.
M. Wolf	26	—
M. Tisserand	1	—

M. Mouchez est déclaré élu.

— Sur le développement des spinules dans les écailles du *gobius niger*; par M. L. Vaillant.

— M. A. Demoget adresse une Note relative à une transformation de l'étincelle de la machine de Holtz. — Lorsqu'on place, dans le courant de la machine, une bobine de résistance dont les spires sont bien isolées, on obtient des étincelles entourées d'une auréole, comme celles de la bobine de Ruhmkorff.

— M. A. Guiot adresse une *Exposition d'un système d'endiguement général sur une base nouvelle, des fleuves de France sujets aux débordements.* — Cette Note importante et bien conçue est renvoyée à l'examen de M. Belgrand. — L'auteur vient de la faire imprimer et l'on peut en avoir un exemplaire en s'adressant à lui, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, n° 30.

— Sur la comète périodique de d'Arrest. Mémoire de M. Leveau, présenté par M. Le Verrier.

— Observation des satellites de Jupiter pendant les oppositions de 1874 et 1875. Détermi-

nation de leurs différences d'aspect et de leurs variations d'éclat. Note de M. FLAMMARION, présentée par M. FAYE.

— Note sur le magnétisme. Réponse à une observation de M. Jamin; par M. J. GAUGAIN.

— L'acide oxuvitique et le crésol qui en dérive. Note de MM. A. OPPENHEIM et S. PFAFF, présentée par M. WURTZ.

— Sur une combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique. Note de M. E. FRIEDEL, présentée par M. WURTZ.

— Sur l'éther diéthylique de l'acide xanthoacétique. Note de MM. C.-O. CECH et A. STEINER, présentée par M. WURTZ.

— Sur le dosage du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates de potasse et de soude. Note de MM. DAVID et ROMMIER, présentée par M. THÉNARD. — Le procédé que nous proposons est fondé sur la réaction exercée par l'acide arsénieux sur le sulfocarbonate de potasse et de soude en dissolution dans l'eau. Sous cette influence, et par une élévation de température, le sulfure de carbone se sépare, puis se volatilise; la liqueur se décolore et il ne reste bientôt plus qu'une solution limpide et quelque peu ambrée, qui, par les acides, laisse nécessairement précipiter du sulfure d'arsenic.

— Sur le mode d'action des piliers du diaphragme. Note de M. G. CARLET, présentée par M. MILNE-EDWARDS.

— Sur la reproduction des anguilles; par M. C. DARESTE.

— Des éléments morphologiques des feuilles oblongues des monocotylédones. Note de M. D. CLOS, présentée par M. P. DUCHARTRE.

— Sur une revendication de priorité relative à un fait de géographie botanique. Note de M. CONTEJEAN, présentée par M. DUCHARTRE.

Séance du 26 juillet. — Recherches sur la théorie de l'aberration, et considérations sur l'influence du mouvement absolu du système solaire, dans le phénomène de l'aberration, par M. YVON VILLARCEAU.

— Sur la latitude d'Abbadia, près de Hendaye (Basses-Pyrénées). Note de M. A. D'ABBADIE.

— Sur la distribution du magnétisme dans les faisceaux composés de lames très-minces et de longueur finie; par M. J. JAMIN.

— M. CHEVREUL lit une Note à l'occasion des observations faites par M. Bouillaud dans la dernière séance.

— Notice complémentaire sur la formation contemporaine des minéraux par les sources thermales de Bourbonne-les-Bains (Haute-Marne) : production de la phosgénite; par M. DAUBRÉE.

— Recherches sur les phénomènes produits par des courants électriques de haute tension, et sur leurs analogies avec les phénomènes naturels (deuxième note); par M. G. PLANTÉ.

— Action de l'oxygène électrolytique sur la glycérine; par M. AD. RENARD.

— Sur les propriétés toxiques des alcools par fermentation. Note de MM. DUJARDIN-BEAUMETZ et AUDIGÉ. — La série d'alcools que nous avons étudiés est la suivante : alcool éthylique, propylique, butylique, amylique. La différence de solubilité que présentent ces divers alcools nous a forcés de varier leur mode d'administration : aussi nous avons dû comparer sur plus de soixante chiens, les faire absorber, tantôt par l'estomac tantôt sous la peau, en ayant toujours soin de rapporter, aussi rigoureusement que possible, la quantité d'alcool administré au poids de l'animal en expérience.

De toutes nos expériences, nous croyons pouvoir tirer les conclusions suivantes :

1° Les propriétés toxiques dans la série des alcools de fermentation suivent d'une façon mathématique, pour ainsi dire, leur composition atomique; plus celle-ci est représentée par des chiffres élevés, plus l'action toxique est considérable; et cela, aussi bien lorsqu'on les introduit par la peau que par l'estomac.

2° Pour le même alcool, l'action toxique est plus considérable lorsqu'on l'introduit par la voie gastrique que lorsqu'on l'administre par la peau; dans ce dernier cas, la dilution de cet alcool dans un véhicule étranger augmente ses propriétés toxiques.

3° Les phénomènes toxiques observés paraissent en général les mêmes, sauf le degré d'intensité, quel que soit l'alcool dont on fasse usage.

Quant aux lésions, elles suivent aussi une progression croissante, de l'alcool éthylique à l'alcool amylique. Les lésions de la muqueuse intestinale, surtout dans sa première fonction, sont tout aussi intenses lorsqu'on administre les alcools par la voie hypodermique que lorsqu'on les fait ingérer par l'estomac.

Nous avons observé des congestions intestinales allant jusqu'à l'hémorrhagie dans les premières parties de l'intestin grêle, et cela aussi bien dans les cas où l'alcool avait été administré par les voies digestives que par la voie hypodermique.

Nous avons aussi noté que, avec le même alcool, la congestion et l'apoplexie pulmonaires étaient plus fréquentes lorsque l'alcool avait été administré par l'estomac.

Les expériences qui précèdent ont été faites au laboratoire de M. Bert, à la Faculté des sciences.

— Sur l'amyloxanthate de potassium. Note de MM. Zoeller et Grete. — Nous avons l'honneur d'informer l'Académie que notre moyen de développer du sulfure de carbone n'est pas lié à la production d'un xanthate obtenu avec l'alcool éthylique, mais qu'on peut remplacer celui-ci par tout autre alcool brut et à bon marché.

Il n'est pas besoin non plus pour cela d'employer de l'hydrate de potasse fondu.

Nous avons agité de la potasse concentrée et de l'alcool amylique brut, en quantités équivalentes, puis ajouté du sulfure de carbone en remuant fortement, et nous avons obtenu immédiatement un sel solide, presque sec, cristallisé en feuilles, l'amyloxanthate de potassium. Quant à l'action de ce sel, c'est celle du xanthate ordinaire.

Des expériences répétées en l'employant à la dose de 1 gramme mélangé avec du superphosphate, n'ont produit aucun effet nuisible sur des plantes herbacées végétant dans un demi-litre de terre. Pour des arbustes, quand on s'en sert à une dose au-dessus de 7 grammes, ils en souffrent.

— Sur le phénomène thermique qui accompagne l'inversion. Note de M. G. Fleury, présentée par M. Berthelot.

— Nouvelles recherches sur la germination; par M. Dehérain, au sujet d'une note de M. A. Clerc, où ce chimiste mettait en doute les résultats annoncés par MM. Dehérain et Landrin. M. Dehérain a recommencé ses expériences et les confirme à nouveau. « L'occlusion du gaz dans les graines au commencement de la germination me paraît être, dit-il, la cause déterminante du phénomène d'oxydation qui occasionne le réveil de la vie dans la graine. Je ne crois donc pas devoir modifier les conclusions que nous avions tirées, M. Landrin et moi, de nos premières recherches. »

— Expériences montrant que les mamelles enlevées sur de jeunes cochons d'Inde femelles ne se régénèrent point; par M. J. Philipeaux.

— Note sur une matière servant à falsifier les guanos; par M. F. Jean.

Il arrive depuis quelques années, à Dunkerque, des quantités importantes d'une matière pulvérulente, d'un brun jaunâtre, dont l'unique débouché se trouve dans la fraude des guanos. C'est surtout l'agriculture belge qui a à souffrir de cette fraude, dont la pratique se fait sur une large échelle, puisqu'il arrive annuellement, rien qu'à Dunkerque, plus de un million de kilogrammes de ce produit que l'on fabrique en Angleterre d'une façon toute spéciale.

J'ai eu récemment l'occasion d'analyser un échantillon de cette matière : elle offre, sous le rapport de la couleur et de la densité, la plus grande analogie avec les guanos actuellement exploités; elle est inodore, neutre, presque sans saveur, laisse à la calcination des cendres incolores, et peut être mélangée dans une proportion considérable avec le guano, sans en modifier la couleur ni l'aspect. Soumise à l'analyse, elle a donné les résultats suivants :

Eau	16.80
Sulfate de chaux	63.50
Phosphate de chaux avec traces de peroxyde de fer et d'alumine	22.06
Silice	0.50
Carbonate de chaux	1.60
Chlorure de sodium	3.71
Matière organique azotée desséchée à 100 degrés (Azote, 0.3 pour 100).	1.80
	99.97

La matière organique azotée, qui donne à ce mélange de plâtre et de phosphate de chaux la couleur du guano, doit être le produit que l'on fabrique en Angleterre, en désagrégeant et en solubilisant, par l'action de la vapeur d'eau sous forte pression, des chiffons de laine ou d'autres matières animales riches en azote.

La propriété que possède ce mélange, de laisser des cendres incolores, est fort précieuse pour les fraudeurs, et ils en tirent habilement parti, car ils savent que les cultivateurs belges ont pour coutume de calciner, dans une cuillère de fer, les guanos qu'on leur propose, et de n'accepter, comme exempts de falsifications, que ceux qui laissent des cendres blanches.

— Étude des pyrites employées, en France, à la fabrication de l'acide sulfurique; par MM. A. Girard et H. Morin.

Les pyrites ou sulfures de fer qui, pour la fabrication de l'acide sulfurique, ont remplacé le soufre sont, dans tous les pays industriels, l'objet d'une consommation considérable et sans cesse croissante. En France, cette consommation était de 90,000 tonnes, il y a dix ans; elle a été de 180,000 tonnes l'année dernière, et en Angleterre on l'a vue, pendant la même période, s'élever de 180,000 à 520,000 tonnes.

Les minerais de cette nature qu'emploie l'industrie française proviennent, pour les neuf dixièmes, de notre sol, un dixième seulement est importé de l'étranger; les plus célèbres, parmi nos pyrites nationales, sont celles de Saint-Bel, dans le Rhône; de Saint-Julien et du Soulier, dans le Gard; de Soyons, dans l'Ardèche. Quant aux pyrites étrangères, nous les recevons surtout de la Belgique, en petite quantité de Norwége et d'Espagne.

Dans les mines mêmes, à des profondeurs variables, à tous les points remarquables, nous avons prélevé des échantillons, et sur chacun de ces échantillons d'origine certaine nous avons déterminé non-seulement la teneur en soufre, mais encore la nature et la proportion des matières étrangères qui, accompagnant le sulfure de fer, peuvent influer sur le rendement et la qualité des produits, matières parmi lesquelles il convient de signaler surtout le carbonate de chaux, le fluorure de calcium et l'arsenic.

La pyrite de fer se rencontre, en France, dans un grand nombre de localités; mais, parmi ces gisements, beaucoup sont sans valeur industrielle, et c'est en somme à deux groupes principaux que s'adresse exclusivement la fabrication des produits chimiques : l'un est le groupe du Rhône, l'autre le groupe du Gard et de l'Ardèche.

De ces deux groupes, le premier est situé dans le département du Rhône, à gauche et à droite de la Brevenne; il occupe la partie centrale de deux concessions, dont l'étendue est de 40 kilomètres carrés, et l'on y distingue, sur la rive gauche, le gisement de Chessy, et sur la rive droite, le gisement de Saint-Bel. L'un et l'autre se développent parallèlement à la rivière en suivant une direction sud-ouest-nord-est nettement prononcée; la production de ces mines s'élève à 120,000 tonnes par an.

Le deuxième de ces groupes se compose d'un nombre assez considérable de gisements qui tous, chose remarquable, s'allongent, dans les départements du Gard et de l'Ardèche, suivant une ligne presque droite dont l'orientation sud-ouest-nord-est est la même que celle des gisements du Rhône. Cette ligne, après avoir passé sur les gisements des Pallières, de Saint-Martin, de Saint-Julien-de-Valgalgues, etc., se prolonge, dans l'Ardèche, par Joyeuse, Privas, Soyons, etc. La production totale de ces mines représente environ 40,000 tonnes chaque année.

Pyrites du Rhône ou de Saint-Bel. — C'est sur la rive droite de la Brevenne, au gisement de Saint-Bel ou Sourcieux, que l'exploitation est aujourd'hui concentrée; elle se subdivise en deux régions séparées par un étranglement stérile, et dans chacune desquelles la pyrite se montre encaissée par un terrain de schistes argileux. La première (septentrionale) comprend une série de filons parallèles, au milieu desquels s'étend une masse compacte que l'on désigne sous le nom de *masse du Pigeonnier*. Là le minerai se montre habituellement riche à 46 ou 48 pour 100 de soufre, ne contenant que des traces d'arsenic et mélangé à 10 ou 12 centièmes de gangue argilo-sableuse et baryto-sulfatée.

La deuxième région de Saint-Bel (méridionale) est formée de deux filons, dont l'un (masse du puits Bibost) présente un développement énorme. Cette masse, en effet, reconnue sur toute la longueur de la région atteint, à certains niveaux, une puissance qui n'est pas moindre

que 40 mètres; en profondeur, son étendue est encore inconnue. La pyrite y est d'une remarquable pureté; elle ne contient, en effet, pas moins de 50 à 53 pour 100 de soufre; la proportion de gangue argilo-sableuse, exempte de composé barytique, y est très-faible. L'arsenic ne s'y montre qu'en proportions trop minimes pour être dosé.

Pyrites du Gard. — Les gisements de pyrites sont nombreux dans le Gard; mais, parmi ces gisements, ceux de Saint-Julien-de-Valgalgues et du Soulier sont les seuls qui, par leur importance, doivent fixer l'attention.

La production de Saint-Julien est considérable : elle s'est élevée, l'année dernière, à 24,600 tonnes; la pyrite s'y rencontre non plus dans les schistes argileux, comme à Saint-Bel, mais dans le lias et le trias, où elle forme, au milieu du calcaire à entroques, une couche régulièrement stratifiée. Sa richesse en soufre varie généralement de 40 à 45 pour 100; la gangue, qui est essentiellement calcaire, représente habituellement de trois à six centièmes du minerai; elle renferme enfin environ 1 millième d'arsenic et des proportions quelquefois dosables de fluorure de calcium.

La mine du Soulier, voisine de Saint-Julien, a eu longtemps une grande importance : elle fournissait 10,000 tonnes par an; cette importance est aujourd'hui beaucoup moindre. La pyrite s'y rencontre dans le trias en lentilles et en amas indépendants; sa composition, analogue à celle de Saint-Julien, nous la montre cependant généralement moins arsenicale.

Pyrites de l'Ardèche. — A l'extrémité de la ligne nord-est des gisements du Gard et de l'Ardèche, on trouve, en face de Valence, l'importante mine de Soyons; celle-ci fournit actuellement 10,000 tonnes par an. La pyrite, qui s'y présente en un amas stratifié dans le trias, est riche en soufre, dont la proportion s'élève à 45 et même quelquefois à 50 pour 100; la gangue en est simplement argileuse et exempte de calcaire, mais on y rencontre des proportions d'arsenic qui, dans certains échantillons, s'élèvent jusqu'à 3 millièmes. Le fluorure de calcium y est également assez important.

Telles sont les pyrites que la fabrication française des produits chimiques demande à notre sol; parmi ces pyrites, les unes sont d'une pureté remarquable; les autres, quoique renfermant une certaine proportion de matières étrangères, ont cependant des qualités industrielles recommandables. Enfin, en ne tenant compte que des masses jusqu'ici reconnues, l'abondance de ces pyrites est telle, que l'approvisionnement de nos usines peut être considéré comme assuré pour un siècle au moins.

Séance du 2 août. — M. le Ministre de l'instruction publique adresse l'ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection que l'Académie a faite de M. Mouchez, pour remplir, dans la section d'Astronomie, la place laissée vacante par le décès de M. Mathieu. Il est donné lecture de ce décret, et, sur l'invitation de M. le Président, M. Mouchez prend place parmi ses jeunes confrères.

— Sur les aimants formés par des poudres comprimées; par M. J. Jamin.

— Une lacune dans la série tératologique, remplie par la découverte du genre *Iléadelphe*; par M. N. Joly.

— Les substratum neutres; par M. Weddel.

— Examen critique des bases de calcul habituellement en usage pour apprécier la stabilité des ponts à tabliers métalliques, soutenus par des poutres droites prismatiques; et propositions pour l'adoption de bases nouvelles; par M. Lefort.

— Intégration d'une équation aux différentielles partielles du second ordre. Note de M. N. Nicoladès.

— Sur la sensibilité récurrente des nerfs périphériques de la main; par M. A. Richet.

— Étude des nodules à oligoclase des laves de la dernière éruption de Santorin; par M. F. Fouqué.

— De l'achat des betteraves basé sur la densité du jus. Note de M. Durin, présentée par M. Peligot. — Les expériences récentes de MM. Fremy et Dehérain, Corenwinder, Woussen, Pagnoul, ont montré l'influence des fortes fumures sur la richesse saccharine des betteraves. M. Dubrunfaut avait aussi depuis longtemps déclaré que la qualité des betteraves est en raison inverse de la quantité récoltée. On conçoit dès lors comment les intérêts des cultivateurs,

qui doivent prodiguer les engrais azotés pour obtenir une abondante récolte, sont directement opposés à ceux des fabricants qui désirent ne traiter que des betteraves riches. Il est clair que tant que les betteraves seront achetées au poids, ces intérêts opposés ne pourront se concilier; un autre mode d'achat est donc nécessaire.

M. Durin, attaché au laboratoire de culture du Muséum, montre dans son travail la possibilité de reconnaître très-approximativement la richesse de la betterave d'après la densité du jus. Déjà, en 1853, au Congrès scientifique d'Arras, M. Peligot avait proposé de fixer la valeur commerciale des betteraves d'après les densités du jus. M. Durin s'est attaché à développer cette idée en l'appuyant sur une longue expérience et sur plus de trois cents analyses.

Le jus de betteraves après dessiccation renferme environ 65 à 75 parties de sucre; les autres produits sont des sels, des hydrates de carbone et des albuminoïdes. Il résulte de ce premier aperçu que les variations de la richesse doivent être nettement accusées par celles de la densité, puisque le sucre forme environ les $^3/_4$ de la masse dissoute. Si la variabilité des autres matières pesantes n'est pas considérable, on peut avec assez de précision baser l'appréciation de la richesse sur la densité du jus.

M. Durin a donc établi la limite de cette variabilité des sels et l'influence de ces corps sur la densité du jus. Cette influence est constante avec une limite d'erreur de 4 millièmes entre les points maxima et minima, et de 2 millièmes seulement entre ces points extrêmes et les moyennes qu'il a établies.

La pesanteur spécifique des matières organiques autres que le sucre est très-inférieure à celle du sucre et bien moindre encore que celle des sels; il est donc évident que leur variation n'aura qu'une influence restreinte sur la densité. Cette variation est très-grande et oscille entre 4.50 et 19.80 du poids de la matière sèche, soit 0.80 à 3.30 du volume du jus. MM. Fremy et Deherain ont constaté que les plus fortes proportions de matières azotées existent dans les betteraves les moins riches en sucre : dans les jus d'une densité inférieure à 1040, toutes les conditions mauvaises : excès de sels, de matières azotées, d'eau, se réunissent pour démontrer au fabricant qu'il ne doit pas accepter de telles betteraves.

Ainsi les sels étant en proportion presque constante dans le jus, les matières azotées n'ayant qu'une influence très-restreinte, on voit que les oscillations de la densité du jus des betteraves peuvent être considérées pratiquement comme déterminées par les différences de richesse saccharine. Il devient possible, dès lors, de calculer des coefficients à l'aide desquels on déduirait la richesse en sucre de la densité du jus. Pour établir ces multiplicateurs, nous avons à la fois pris la densité et dosé le sucre de plus de trois cents échantillons de betteraves. Nous avons vu plus haut que les betteraves les plus pauvres en sucre contenaient le plus de matières étrangères, nous devions donc trouver des facteurs croissant avec la richesse; l'expérience a confirmé nos déductions, et nous avons constaté que, pour avoir la richesse en sucre d'un jus de betterave, il fallait multiplier le nombre de degrés densimétriques (1 degré = 1010) :

Pour le jus au-dessous de 1040 (4 degrés), par.....................	1.74
— — de 1040 à 1045 (4 degrés à 4°.5), par.......	1.99
— — de 1045 à 1050 (4°.5 à 5 degrés), —	2.03
— — de 1050 à 1055 (5 degrés à 5°.5), —	2.06
— — de 1055 à 1060 (5°.5 à 6 degrés), —	2.08
— — de 1060 à 1070 (6 à 7 degrés), —	2.15

Le tableau suivant indique le mode de formation des coefficients; la comparaison des résultats d'analyse justifie ces coefficients et permet d'établir la valeur industrielle de la betterave :

Catégories par densité.	Nombre d'essais.	Densité moyenne.		Richesse. par analyse.	Richesse. par calcul.
Au-dessous de 1040............	10	1035	— 3°.5	6.08	6.00
— de 1040 à 1045......	20	1042.1	— 4°.21	3.38	8.37
— de 1045 à 1050......	40	1047.3	— 4°.73	9.61	9.60
— de 1050 à 1055......	77	1053	— 5°.30	10.90	10.91
— de 1055 à 1060......	77	1057	— 5°.7	11.85	11.85
Au-dessus de 1060............	67	1061.8	— 6°.18	13.07	13.28

Ces études ont été faites dans le laboratoire et avec les conseils de M. Dehérain.

— Des microzymas et de leurs fonctions aux différents âges d'un même être; par M. J. Béchamp.

— Nouveau procédé pour le dosage de l'oxygène libre dans l'urine; par M. D. Freire. — La quantité d'oxygène libre, dans l'urine, ne dépasse pas quelques dixièmes de centimètre cube par litre. Il fallait donc un réactif très-sensible, l'auteur l'a trouvé dans l'acide pyrogallique.

La proportion d'oxygène absorbé par une quantité déterminée d'acide pyrogallique est connue depuis les recherches de Dœbereiner : 1 gramme de ce corps, dissous dans un excès d'ammoniaque, absorbe 38 centigrammes ou 260 centimètres cubes d'oxygène. 0gr.002 du même acide absorbent 0cc.52 d'oxygène.

J'ai fait, dit l'auteur, une liqueur d'épreuve ou une sorte de titrage, avec 0gr.002 d'acide pyrogallique, dissous dans un excès d'ammoniaque, que j'ai exposés pendant quelque temps à l'air, en remuant sur les parois du vase, afin de les saturer d'oxygène. L'absorption totale se fait en quelques minutes. Ensuite, j'ai fait une solution de 1gr.4 de protochlorure d'étain dans 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique moyennement concentré, dont j'ai rempli une burette graduée. J'ai fait couler goutte à goutte cette liqueur sur celle qui résultait du contact de l'acide pyrogallique et de l'ammoniaque, jusqu'à sa complète décoloration. Le nombre de divisions de la burette nécessaires pour cet effet correspond à la quantité réelle d'oxygène absorbé par 0gr.002 d'acide pyrogallique.

Cela fait, on prend 50 centimètres cubes d'urine, on ajoute 0gr.002 d'acide pyrogallique, après avoir étendu la liqueur d'eau distillée, récemment bouillie, afin d'avoir un liquide incolore ou presque incolore, et l'on couvre immédiatement le liquide d'une couche d'essence de térébenthine pure, épaisse de quelques centimètres. Alors on ajoute un excès d'ammoniaque, en la faisant couler le long des parois du vase. Le liquide, qui était incolore, devient légèrement violacé ou jaunâtre, changement dû à l'absorption de la petite proportion d'oxygène renfermée dans 50 centimètres cubes d'urine. On ajoute alors, goutte à goutte, la liqueur de la burette à l'urine qu'elle décolore. Le nombre de divisions nécessaires à la décoloration donne la quantité d'oxygène. La difficulté de l'opération consiste à saisir le moment précis de la décoloration, comme dans toutes les analyses volumétriques fondées sur un changement de couleur de la liqueur.

— M. Cauvy conseille l'emploi du sulfocarbonate de chaux, comme meilleur marché et préférable aux autres sulfocarbonates, contre le phylloxera. Il fait ouvrir un paquet cacheté déposé par lui le 24 octobre dernier et où il est constaté que, dès cette époque, il avait proposé le sulfure de carbone employé d'une manière toute nouvelle, et comme succédané de ce composé, préférable quelquefois pour certains motifs au sulfure de carbone libre, l'un de ses dérivés, le sulfocarbonate de calcium.

Le pli cacheté de M. Cauvy n'a pas paru dans le *Compte-rendu*, comme c'est cependant l'habitude. On a trouvé son paquet trop long et probablement son intervention dans les sulfocarbonates n'a pas satisfait.

N'en est-il pas de même dans les rapports fâcheux qui viennent de se produire et qui s'aigrissent entre M. Mouillefert et M. Rohart. M. Mouillefert veut *éreinter* M. Rohart, a-t-on dit, et voilà que M. Rohart *éreinte* à son tour M. Mouillefert. « Comment comprendre, dit-il dans sa réponse, qu'un délégué officiel du ministre de l'agriculture, au lieu d'accueillir avec bonheur ceux qui cherchent à détruire le Phylloxera, les décourage avec tant de brutalité et d'inexactitude? »

C'est que M. Rohart a des partisans dans la presse et parmi les grands agriculteurs, et que sa méthode commence à faire du bruit. Or, M. Dumas, président de la Commission, a un procédé à faire triompher, et les délégués font naturellement du zèle pour leur président, répond le public.

Voilà l'inconvénient que nous signalions dans notre numéro de juillet, page 644, lorsque nous écrivions que M. Dumas avait été mal inspiré en se mêlant personnellement à la question, alors que sa qualité de président lui imposait la neutralité la plus absolue. Reconnaissons cependant que M. Dumas paraît avoir été sincère, quand il a rendu hommage aux efforts et aux succès de M. Rohart, et que c'est cette approbation qui nous a engagé à publier les

lettres de M. Rohart dans notre numéro d'août, page 740. — Si nous avons eu tort de croire aux succès de M. Rohart, c'est M. Dumas qui est cause de notre erreur.

— M. Blanchet adresse des observations relatives au projet actuel de création d'une mer intérieure dans le midi de l'Algérie, au sud de la province de Constantine. La dépense, dit-il, serait excessive et nullement en rapport avec le bénéfice qu'on en pourrait tirer.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, une thèse de M. J. Riban, intitulée : *Des carbures térébéniques et de leurs isoméries.*

— Variations d'éclat du IV^e satellite de Jupiter; par M. Flammarion.

— Sur les combinaisons moléculaires. Note de M. C. Friedel, présentée par M. Wurtz.

— Sur la séparation complète de l'arsenic des matières animales et sur son dosage dans les divers tissus. Note de M. Armand Gautier, présentée par M. Wurtz. — Nous publierons cette note *in extenso* avec la seconde partie que promet M. Gautier sur la manière dont on doit se servir de l'appareil de Marsh, pour le rendre propre à doser l'arsenic à l'état métallique.

— Sur le dosage du glucose dans le vin. Réponse à une réclamation de M. Chancel, concernant la matière d'apparence gommeuse du vin ; par M. A. Béchamp. — Discussion sur une pointe d'aiguille et complication fort inutile de l'analyse du vin.

— Sur l'ablation des mamelles chez les cobayes. Note de M. de Sinéty, présentée par M. Claude Bernard.

— Nouvelle observation de l'emploi du chloral par injection intra-veineuse; par M. le docteur Oré.

— M. W. de Fonvielle dépose une Note relative à une ascension aérostatique, effectuée à Reims, le 1er août, à 9^h.50 du soir, dans le ballon *l'Univers*, où il n'était pas.

Séance du 9 août. — Application de la méthode de correspondance à des questions de grandeur de segments sur les tangentes des courbes; par M. Chasles.

— Remarque sur la Note de M. Nicolaïdès, insérée dans le précédent *Compte-rendu* ; par M. Ossian Bonnet.

— Note sur une matière bleue rencontrée dans un argile ; par M. Paul Thenard. — L'auteur présente un échantillon de cette argile qui, d'un gris très-foncé il y a quinze jours, au moment où on l'a extraite, est devenue noire par la dessiccation au soleil, en se granitant d'une matière bleue jouant la couleur de l'outremer.

Une analyse, que l'auteur considère comme très-insuffisante, lui a cependant démontré que le protoxyde de fer domine; que le sesquioxyde de fer et la chaux font tout à fait défaut; que l'alumine, bien qu'en moindre proportion que le fer, figure pour un chiffre important; qu'il existe des quantités notables d'un acide organique azoté, et qu'il y a lieu de rechercher l'acide phosphorique qui, d'ailleurs, ne serait qu'en faible proportion. Quant à la silice, elle ne figure qu'en très-petite quantité.

Conclusion : Pas grand'chose.

— M. Janssen dépose sur le bureau plusieurs pièces relatives à son expédition du Japon, pour l'observation du passage de Vénus.

— L'Académie procède à la formation d'une liste de deux candidats, qui doit être présentée à M. le ministre de l'instruction publique, pour la chaire de zoologie (reptiles et poissons), la même chaire où M. Dareste avait professé pendant deux ans à titre provisoire.

Au premier tour de scrutin, pour le choix du premier candidat, le nombre des votants étant 37 (au lieu de 66, en temps ordinaire) :

M. L. Vaillant obtient............ 32 suffrages.
M. C. Dareste — .... 4 —
M. Sauvage — .... 1 —

Au second tour de scrutin, pour la désignation du second candidat, le nombre des votants étant de 36,

M. Sauvage obtient............... 25 suffrages.
M. C. Dareste obtient............ 8 —

Il y a trois billets blancs. — Il fait si chaud que l'encre sèche dans les encriers.

Ce que nous savons de cette élection, c'est que Mme L. Vaillant est très-amie avec Mme Alphonse Milne-Edwards, que M. Alphonse Milne-Edwards a beaucoup d'influence sur son père, que M. Milne-Edwards père fait ce qu'il veut de M. Chevreul, et que M. Chevreul est très-écouté à l'Institut. — Maintenant, que vouliez-vous que fît *Horace* Dareste contre tous ces Curiaces?

Et voilà ce que c'est qu'une élection à l'Académie des sciences et en beaucoup d'autres lieux aussi.

— Étude calorimétrique des siliciures de fer et de manganèse. Note de MM. Troost et P. Hautefeuille.

— Recherches sur les niobates et les tantalates; par M. A. Joly.

— Faits relatifs à l'étude des alcools polyatomiques proprement dits. Application à un nouveau mode d'obtention de l'acide formique cristallisable; par M. Lorin. — Nous publierons cette nouvelle Note *in extenso*, comme nous l'avons fait pour la première.

— M. le Ministre de l'instruction publique adresse à l'Académie la traduction d'un article publié par le *Journal ministériel* de Copenhague, sur les phénomènes volcaniques qui se sont produits en Islande dans le courant de l'hiver.

— Découverte de la planète 148, faite à l'Observatoire de Paris; par M. Prosper Henry, communiquée par M. Le Verrier.

— Éphéméride de la planète 103, *Héra*, pour l'opposition de 1876; par M. Leveau, présentée par M. Le Verrier.

— Expériences à hautes pressions sur les gaz; par M. Andrews.

— Sur une propriété d'une surface d'eau électrisée; par M. G. Lippmann. Note présentée par M. Jamin.

— Note sur les sulfocarbonates; par M. A. Gélis. — Bien qu'il ne soit pas facile de faire du nouveau, en chimie minérale, M. Gélis a eu la bonne fortune de publier sur la question des sulfocarbonates une Note très-curieuse et qui sera d'une grande importance, si on donne suite à leur emploi. L'auteur promettant de revenir sur les nouveaux sels qu'il a découverts, les sulfocarbonates de bisulfure, nous attendrons son prochain Mémoire pour le publier *in extenso*. — On sait que M. Gélis est un des fabricants préférés de ce produit et son travail doit avoir un intérêt pratique tout particulier.

— Préparation du camphre monobromé cristallisé; par M. Clin. — « Le camphre monobromé $C^{10}H^{15}BrO$, véritable produit de substitution dans lequel 1 atome de brome a pris la place de 1 atome d'hydrogène de camphre, se préparait dans les laboratoires de deux façons : ou bien on distillait le bromure de camphre $C^{10}H^{16}OBr^2$, et en recueillant ce qui passait au-dessus de 264 degrés, le purifiant et le faisant cristalliser, on obtenait le camphre monobromé découvert et décrit par Swartz; ou bien on chauffait, dans des tubes scellés et à 100 degrés, un mélange de 1 molécule de camphre et 2 molécules de brome, et, après purification et cristallisation, on n'obtenait que des cristaux *assez petits*.

M. Clin a obtenu de magnifiques échantillons de ce produit qu'il met sous les yeux de l'Académie, en employant pour sa préparation l'action directe à 100 degrés du brome sur le camphre, sans pression et sans distillation. »

— Sur quelques points de l'action physiologique et thérapeutique du camphre monobromé. Note de M. Bourneville. — Après des essais préliminaires sur les animaux, l'auteur a été conduit à étudier les *effets thérapeutiques* de ce sel chez un certain nombre de malades du service de M. Charcot, à la Salpêtrière.

Il s'agissait de malades atteints d'affections nerveuses très-diverses (chorée, paralysie agitante, hystérie, etc.) et remontant à une date déjà fort ancienne. Malgré ces mauvaises conditions, nous avons noté des résultats satisfaisants.

Parmi les maladies dans lesquelles le camphre monobromé a été expérimenté, nous mentionnerons surtout les affections cardiaques d'origine nerveuse, l'asthme, les cystites du col sans catarrhe, et enfin les cas d'épilepsie dans lesquels existent simultanément des accès et des vertiges.

— Conduite de l'appareil de Marsh; son application au dosage de l'arsenic contenu dans

les matières organiques. Note de M. Armand Gauthier. — C'est la seconde partie du Mémoire que nous annoncions dans la précédente séance. Nous le publierons dans un prochain numéro.

— Des formes larvaires des bryozoaires ; par M. Barrois.

— Observations sur une communication récente de M. Joly ; par M. C. Dareste. — « M. Joly a annoncé à l'Académie la découverte d'un nouveau genre de monstruosité double, le genre *Iléadelphe*, genre prévu, mais non observé, par M. Isidore-Geoffroy Saint-Hilaire.

Je dois rappeler, à ce sujet, que j'ai donné lecture à l'Académie, il y a vingt-trois ans, d'un Mémoire dans lequel je faisais connaître un monstre double, tout à fait comparable à celui dont M. Joly vient de donner la description, et que j'avais par conséquent, dès cette époque, démontré l'existence du genre *Iléadelphe.*

Le monstre iléadelphe que j'ai fait connaître dans ce travail appartenait, comme celui de M. Joly, à l'espèce du chat. Comme lui, il avait la colonne vertébrale entièrement simple dans la région dorsale ; simple, mais manifestement composée de doubles éléments dans la région lombaire ; puis double à partir de la région sacrée. Comme lui enfin, il présentait un défaut d'ossification de la voûte du crâne, ou, en d'autres termes, cette anomalie que les tératologistes appellent *dérencéphalie.*

J'ai décrit, dans une Note annexée à mon Mémoire, un autre cas d'iléadephie, observé sur un agneau, et beaucoup plus remarquable que le précédent. Dans ce monstre, la colonne vertébrale était simple dans toute sa longueur ; mais la duplicité résultait de l'existence de quatre membres postérieurs, égaux entre eux, et par conséquent ayant un même degré de développement, attachés à un bassin unique, mais manifestement formés par les éléments des deux bassins. Ce fait, dans lequel le tronc était unique, indique un mode d'union des deux sujets composants beaucoup plus complet que celui que M. Joly et moi nous avons constaté dans les deux chats iléadelphes dont nous avons donné la description, et devra peut-être motiver l'établissement d'un nouveau genre tératologique dans la série des monstres Monocéphaliens. »

— Sur la température de la mer Méditerranée le long des côtes de l'Algérie ; par MM. Ch. Grad et P. Hagenmuller.

— Sur une trombe observée à Morges, le 4 août 1875. Lettre de M. A. Foret à M. Faye.

— Sur l'identité du mode de formation de la Terre et du Soleil. Lettre de M. Gazan à M. Faye. — « Dans une lettre adressée à M. le président de l'Académie, le 23 juin dernier, j'ai déjà rappelé que je suis le premier qui aie annoncé que le Soleil n'est qu'une grosse Terre, en voie de se refroidir (pas depuis le 14 août, cependant) comme elle, en passant par les mêmes phases.

Dans une communication insérée aux *Comptes-rendus* en 1874, M. Becquerel arrive à cette conclusion : « Que, l'identité de la formation du Soleil et de la Terre, et de tous les astres qui « gravitent autour de notre astre principal, étant admise, on peut en tirer cette conséquence, « que son état physique actuel est le même que celui de notre planète dans les premiers « temps de sa formation, lorsque la croûte n'existait pas, ou du moins avait peu d'épaisseur. » Cette conclusion est exactement conforme à l'hypothèse sur la constitution physique du Soleil que j'ai annoncée en 1866, développée dans mon Mémoire imprimé en 1873, et dans mes Notes adressées à l'Académie. »

Séance du 16 août. — Observations méridiennes des petites planètes, faites à l'observatoire de Greenwich et à celui de Paris, pendant le deuxième trimestre de 1875 ; par M. Le Verrier.

— Sur la structure de l'ovule et de la graine des cycadées, comparée à celle de diverses graines fossiles du terrain houiller ; par M. A. Brongniart.

— Quelques remarques de M. Chevreul sur une Note historique relative à J.-B. van Helmont, à propos de la définition et de la théorie de la flamme ; par M. Melsens.

— Neuvième Note sur la conductibilité des corps médiocrement conducteurs. Polarisation électrique des minéraux ; par Th. du Moncel.

— Observations des étoiles filantes des 9, 10 et 11 août ; Note de M. F. Tisserand. — J'ai l'honneur de communiquer à l'Académie les observations de l'essaim des Perséides, faites à l'observatoire de Toulouse par M. Perrotin, aide-astronome, M. Jean, élève astronome et par

moi. Nous avons été favorisés par le temps; les nuits du 9 et du 10 août ont été d'une pureté remarquable; dans la nuit du 11, nous avons été un peu contrariés par le brouillard et par la lune, qui ne s'est couchée qu'à $11^h.15$.

Dans la première nuit, nous avons compté 218 étoiles filantes, dont 51 étrangères à l'essaim; dans la deuxième nuit, le phénomène a été remarquable par son intensité; nous avons noté 751 étoiles, dont 71 seulement ne venaient pas de Persée; entre $13^h.40$ et $13^h.45$, dans le court intervalle de cinq minutes, il n'y a pas eu moins de 27 étoiles filantes. Enfin la dernière nuit nous a donné 249 météores, dont 33 seulement étrangers à l'essaim.

— M. Le Verrier fait des observations très-justes sur la température malsaine de la salle des séances de l'Académie. M. le général Morin dit que, dès l'année 1864, il avait préparé un projet complet, d'accord avec une Commission composée de MM. Chevreul, Pouillet, Regnault, Combes et lui, que ce projet avait été soumis à la Commission centrale administrative qui lui avait donné son approbation et avait décidé qu'il serait transmis à M. l'architecte de l'Institut; mais que, depuis, il n'en a plus été question.

La discussion en reste là, M. le Président promet cependant qu'il va aviser à une conclusion.

— De l'action réductrice de l'acide iodhydrique à basses températures sur les éthers proprement dits et les éthers mixtes; par M. R.-D. Silva.

Recherches synthétiques sur le groupe urique. Deuxième Note de M. E. Grimaux, présentée par M. Cahours.

— Note sur la présence de galles phylloxériques développées spontanément sur des cépages européens; par M. Max. Cornu.

— M. J. Vinot présente un instrument auquel il donne le nom de sidéroscope et qui est destiné à permettre à toute personne, si étrangère qu'elle soit aux notions de l'astronomie, de trouver facilement les constellations et les principales étoiles.

— M. Trêve envoie, par l'entremise de l'amiral Pâris, une Note sur un *mode de signaux propres à diminuer la fréquence des abordages en mer.*

— M. A. Nelter envoie un nouveau Mémoire relatif à la pourriture d'hôpital et à l'emploi du camphre.

— M. Tremoulet adresse une Note concernant les mesures à prendre pour prévenir le retour des inondations.

— M. Maumené a publié un procédé pour déterminer la richesse des vinaigres et de l'acide acétique au moyen de son *gazhydromètre*. M. le Ministre des finances, par l'entremise de M. le Ministre de l'instruction publique, demande l'avis de l'Académie. — Renvoyé à M. Péligot.

— Analyse des dégagements gazeux de l'île Saint-Paul; par M. Ch. Vélain.

— Sur les globes de Blaen, et sur la découverte faite par lui, en 1600, d'une étoile variable dans la constellation du Cygne. Note de M. Baudet, présentée par M. Tresca.

— Quatrième Note sur les procédés d'aimantation; par M. J.-M. Gaugain.

— Nouvelles flammes sonores. Deuxième Note de M. C. Decharme.

— Recherches sur le verre trempé; par MM. V. de Luynes et Ch. Feil. — Expériences intéressantes et qui nous seront utiles pour un article général sur ce corps si curieux.

— De quelques sulfocarbonates métalliques doubles; par M. A. Mermet.

— Sur un réactif propre à reconnaître les sulfocarbonates en dissolution; par M. A. Mermet. — Il est intéressant de pouvoir reconnaître, dans les produits qui sont livrés aux viticulteurs sous le nom de *sulfocarbonates*, la présence de ces composés. J'ai trouvé, dans le nickelate d'ammoniaque en solution récente et très-étendue, un réactif des plus sensibles.

Pour faire un essai, on verse dans un tube fermé quelques gouttes d'une solution de sulfate ou de chlorure de nickel, un excès d'ammoniaque et de l'eau jusqu'à décoloration; on mélange ces différents liquides par l'agitation; si maintenant on verse, dans la liqueur ainsi préparée, quelques gouttes du produit à essayer, s'il contient la plus petite trace de sulfocarbonate dissous, on voit se produire une teinte *groseille* tout à fait caractéristique. Il arrive souvent, que le commerce vend, au lieu de sulfocarbonates, des solutions de foie de soufre; dans ce cas, il se produit avec le réactif une teinte *jaune*; si l'on fait l'expérience avec un monosulfure alcalin, on obtient une teinte *brune* ou *noire*, suivant l'état de concentration.

J'estime qu'avec le nickelate d'ammoniaque on peut reconnaître avec certitude un sulfocarbonate dans une solution *récente* à $\frac{1}{60000}$; on pourrait même, avec quelques précautions, constater la présence dans une solution *récente* à $\frac{1}{80000}$, mais alors l'expérience deviendrait douteuse.

Réciproquement, je propose, comme un réactif nouveau et très-sensible des sels de nickel, la solution aqueuse d'un sulfocarbonate alcalin.

— De la partie active des semences de courge employées comme tæniicides; par M. E. Heckel.

— Faune quaternaire des cavernes des Baoussé-Roussé, en Italie, dites grottes de Menton; Note de M. E. Rivière, présentée par M. de Quatrefages.

— Comité secret à 4 heures 1/4. — « L'Académie des sciences, nous dit, dans l'*Officiel* du 19 août, M. de Parville, toujours bien informé, avait à décerner cette année le prix biennal de 20,000 francs de l'Institut. Sur 45 votants, 28 voix ont été données à M. Paul Bert et 17 voix à M. le lieutenant de vaisseau Garnier, dont tout le monde connaît la fin glorieuse. En conséquence, le prix est décerné à M. Paul Bert, l'auteur de beaux travaux de physiologie relatifs à l'influence de la compression de l'air sur les phénomènes de la vie. »

VARIÉTÉS SUR LA CHIMIE ANALYTIQUE (1).

Par Neubauer.

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, avril, p. 336.

ANALYSE QUANTITATIVE DES MATIÈRES ORGANIQUES.

a. Analyse élémentaire.

Observations sur la méthode de Landolt, pour déterminer le poids moléculaire d'après le volume de vapeur et modifications qui ont été proposées pour l'appareil de Grobowski servant à déterminer les densités de vapeur.

Dans le procédé de Landolt (2) pour déterminer le poids moléculaire, on compare le volume de la vapeur examinée avec celui d'une vapeur connue, par exemple du chloroforme. Si l'on remplace le chloroforme qui n'est employé ici que comme vapeur surchauffée, c'est-à-dire comme gaz, par un gaz permanent, l'air par exemple, alors, selon L. Plaundler (3), la méthode de Landoldt coïncide dans toutes ses parties essentielles avec celle que le comte Grabowski (4) a décrite il y a six ans, et dans laquelle on fait également usage de deux tubes placés dans un commun espace chauffé. L'un de ces tubes reçoit la substance pesée, l'autre est d'abord rempli avec du mercure. Aussitôt que les vapeurs du liquide sont arrivées à l'état de surchauffe, on introduit de l'air sec dans l'autre tube jusqu'à ce que cet air sec occupe le même volume que la vapeur. S'il ne survient pas de dissociation, cette égalité doit subsister lorsque l'on continue à chauffer, et de même quand on refroidit jusqu'à une température pour laquelle on arrive à la limite inférieure de la densité normale de vapeur. Après refroidissement complet, on détermine par le procédé connu le volume d'air employé, opération excessivement simplifiée si l'on fait usage de tables spéciales, et l'on en déduit immédiatement le poids moléculaire de la substance examinée. La différence essentielle des deux mé-

---

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie* de Fresenius.
(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XI, p. 19.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 575.
(4) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. V, p. 338.

thodes consiste donc en ce que, pour Grabowski, la quantité de la substance normale, l'air dépend de la substance à essayer, tandis que pour Landolt, le poids de la substance à essayer est déterminé par la quantité de la substance normale, du chloroforme.

Les avantages des deux méthodes, comparaison de volumes à même pression et même température, sont les mêmes.

La méthode de Landolt, le tube normal une fois disposé, n'exige chaque fois qu'une pesée (ramenée il est vrai à un poids déterminé), et la constatation de volumes égaux ; elle est donc plus simple que la méthode de Grabowski. Par contre, cette dernière a, d'après Pfaundler, plusieurs avantages très-importants. D'abord elle ne se borne pas à permettre la constatation du volume normal de vapeur, mais elle permet de mesurer un volume de vapeur un peu différent. Lorsque cette variation se produit, la méthode de Landolt n'est plus applicable, car il n'y a pas égalité de pression pour différentes hauteurs des colonnes de mercure et différentes températures moyennes, ni possibilité de reproduire ces conditions. Grabowski peut au contraire faire varier le volume de l'air avec le volume de vapeur. En second lieu, cette dernière méthode permet une détermination de température, car le tube contenant de l'air peut servir de thermomètre à air. Il est donc possible de déterminer la température à laquelle s'applique le volume de vapeur observé, et connaître cette température pour l'apparition du volume normal, pour le commencement, le milieu, et la fin d'une période de dissociation.

Avec le chloroforme, cette détermination serait beaucoup moins exacte et plus difficile qu'avec l'air.

D'autre part, on pourrait aussi, avec l'appareil de Grabowski et l'emploi de l'air, mettre en œuvre la méthode de Landolt, en emprisonnant et conservant dans l'appareil un volume d'air déterminé.

L'air (ou mieux l'azote ou l'hydrogène, pour éviter l'oxydation du mercure) serait cependant préférable au chloroforme, car ce dernier peut se décomposer à la longue, et selon l'opinion de Pfaundler, les liquides s'échappent facilement par un effet d'adhésion entre le verre et le mercure ; mais en tous cas, il est beaucoup plus facile de vérifier la quantité invariable de la substance normale lorsqu'on se sert d'un gaz permanent.

Pfaundler fait ressortir deux inconvénients de l'appareil de Grabowski :

Le premier concerne le système de chauffage. Il est vrai que Grabowski produit d'une manière aussi rapide qu'ingénieuse la complète égalité de température dans les deux tubes, en les faisant tourner autour d'un axe vertical dans l'espace de chauffage ; mais il en résulte des difficultés de manipulation.

Le second défaut consiste dans l'introduction successive de l'air, toujours difficile, quelle que soit la variété des procédés auxquels on a recours. On ne peut guère empêcher qu'il n'entre trop d'air à la fois ou qu'une partie de cet air ne reste adhérente entre le verre et le mercure.

L'auteur propose donc une modification qui supprime ces deux vices de la méthode.

Deux tubes de même diamètre sont portés dans la même chambre de vapeur, comme on fait pour l'appareil de Hofmann. L'un de ces tubes reçoit la substance pesée. Le second s'amincit par le haut en un tube capillaire qui peut être fermé par un robinet, en dehors de la chambre de chauffage, et être mis en communication avec un tube à dessécher. On pourrait, pendant le chauffage, faire pénétrer dans le tube, à l'aide du robinet, un volume d'air arbitraire jusqu'à ce que cet air ait atteint un volume égal à celui de la vapeur voisine. S'il n'est pas possible de chauffer d'une manière tout à fait simultanée la capacité du tube capillaire, il est facile de prouver par le calcul que l'erreur commise de ce chef peut être rendue insignifiante.

De la formation de l'urée dans le corps des animaux.

Lorsqu'à la nourriture ordinaire d'un chien bien nourri on ajoute assez de sarkosine pour remplacer tout l'azote de l'urine émise journellement, l'urée et l'acide urique, d'après les recherches de O. Schultzen (1), disparaissent alors complétement de cette urine pour faire

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 578.

place à une série de nouvelles substances bien caractérisées dont la constitution jette une vive lumière sur les conditions normales, jusqu'ici inconnues, qui président aux transformations de la matière. Ces nouveaux produits peuvent être isolés de la manière suivante : L'urine émise deux heures après l'ingestion de la nourriture est complètement précipitée par le sous-acéate de plomb; on agite la liqueur filtrée avec de l'oxyde d'argent pour enlever tout le cholore; on filtre pour séparer l'excès d'oxyde d'argent et de chlorure d'argent et l'on traite par H^2S; on filtre les sulfures; on évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse; on verse un excès d'acide sulfurique étendu et l'on agite longtemps avec beaucoup d'éther. Ce dissolvant, chassé par distillation, abandonne une grande quantité d'un sirop incolore contenant deux substances que l'on sépare comme il suit : On fait bouillir le sirop en solution aqueuse avec du carbonate de baryte. Cette opération est accompagnée d'un dégagement considérable d'acide carbonique. La liqueur filtrée est évaporée, et le résidu repris par l'alcool absolu. Le sel barytique d'un nouvel acide se précipite en cristaux d'un blanc de neige, tandis que la solution éthérée laisse par évaporation de magnifiques cristaux tubulaires, limpides, disposés les uns au-dessus des autres et correspondant à la formule $C^4H^8N^2O^3$. Chauffés à haute température, dans un tube scellé avec une dissolution de baryte saturée à chaud, ils se décomposent en CO^2, NH^3, et en sarkosine.

$$C^4H^8N^2O^3 + H^2O = NH^3 + CO^2 + C^{43}H^7NO^2$$

Il n'est donc pas douteux que la constitution de ce corps ne soit la suivante :

$$H^2NCO - \cdot - N \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^2CO^2H \end{array} \right.$$

c'est-à-dire qu'il peut être envisagé comme une urée dans laquelle les deux atomes d'hydrogène fixés à l'une des N ont été remplacés par le méthyle et l'acide acétique, ou comme une sarkosine à l'azote de laquelle se rattache le reste de l'acide carbonique.

A ce point de vue, la réaction s'explique facilement.

La sarkosine introduite dans le corps rencontre le groupe carbaminique, et s'y combine pour former, avec élimination d'eau, l'urée de substitution plus haut décrite. Si, au lieu de la sarkosine, l'ammoniaque seule se trouvait en contact avec ce groupe, il se produirait de l'urée normale. La constitution du sel barytique, dont nous allons parler, confirme cette interprétation. Ce sel, d'après les analyses, à pour formule :

$$(C^3H^7N^2SO^4)2Ba + 2H^2O$$

Lorsqu'on chauffe avec un excès de solution de baryte, il se forme $BaSO^4NH^3$ et de la sarkosine. La constitution de l'acide est donc la suivante :

$$H^2NS(O^2)N \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^2CO^2H \end{array} \right.$$

Il y a combinaison de l'acide sulfaminique et de la sarkosine avec élimination d'eau. L'acide sulfaminique est ici le corps que la sarkosine a rencontré. Dans les conditions normales, l'acide sulfaminique préexistant dans l'albumine donne de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque, laquelle se combine avec l'acide carbonique pour former de l'urée. Le résidu mélangé d'acide sulfurique et séparé, par l'éther, des substances précédemment décrites, contient encore beaucoup d'autres corps bien caractérisés et dont l'étude doit faire l'objet de communications ultérieures de Schulzten. Ce sont sans doute des combinaisons de la sarkosine avec d'autres produits de métamorphose régressive.

On sait que les poules éliminent, sous forme d'urate d'ammoniaque, la plus grande partie de l'azote de leur nourriture. Dans ce cas, l'acide urique disparaît complétement; il se forme des combinaisons facilement solubles, bien caractérisées, dont l'étude occupe encore l'auteur, et donnera sans doute des éclaircissements importants sur la constitution de l'urée.

La sarkosine nous fournit donc un moyen de provoquer dans l'organisme animal, et d'une manière qui paraît tout à fait inoffensive, les transformations les plus importantes de la matière. Il est incontestable que ces recherches scientifiques donnent à la pratique médicale les indications les plus importantes.

Procédé pour découvrir la présence de l'eau dans les huiles éthérées.

Georges Leuchs (1) fait observer que toutes les huiles éthérées obtenues par distillation des diverses parties des plantes avec de l'eau, retiennent toujours cette dernière alors même qu'elles paraissent tout à fait claires.

Si, à ces huiles, on ajoute plusieurs fois leur volume d'éther de pétrole (ce que l'on appelle de la benzine), les gouttelettes d'eau qui se séparent produisent un trouble d'autant plus grand, qu'il y a plus d'eau dans les huiles éthérées.

L'auteur a soumis à ces essais différentes huiles essentielles ; il a trouvé de l'eau dans les suivantes :

Essence de lavande, d'œillet, de cannelle, de romarin, de sassafras, de genièvre et de bergamotte.

Des traces d'eau se trouvaient :

Dans l'essence de Portugal et dans celle de *Gaultheria procumbens*.

Il n'y avait pas d'eau :

Dans les essences de térébenthine, de cidre, de citron, de rue et d'ambre.

Note sur l'essai de la bile par la méthode Pettenkofer.

Les raies d'absorption que l'on observe lorsqu'on fait l'essai de Pettenkofer avec une dissolution alcoolique étendue, ont été utilisées par S. L. Schenk (2) comme elles l'avaient été par Bogomoloff (3) pour distinguer cette réaction des réactions semblables que l'on obtient avec les matières albuminoïde, l'acide oléique, l'alcool amylique, etc. Bogomoloff pensait que les divers acides de la bile présentaient des raies différentes. Schenck a démontré l'inexactitude de cette assertion et prouvé que les dissolutions étendues de ces acides prsentaient constamment une raie en F, recouvrant la moitié de l'espace entre E et F, et une raie en E entre C et D; mais cette raie disparaissait lorsque la bile avait été décolorée par le charbon. Les raies en F et en E ne se rencontrent pas dans d'autres liquides à coloration semblable.

Dosage de l'acide urique.

R. Maly (4) a étudié le précipité qui se forme lorsqu'on dose l'acide urique par la méthode de Salkowski, c'est-à-dire lorsqu'on le précipite en présence d'un grand excès d'ammoniaque par une dissolution ammoniacale d'argent.

Il a trouvé que le précipité floconneux qui se forme dans ces conditions n'est pas de l'urate d'argent, car ce sel est soluble en présence d'un grand excès d'ammoniaque, et que c'est bien plutôt une combinaison d'urate d'argent et d'urate alcalin (ou d'urate alcalino-terreux). Si l'on verse dans le mélange clair d'urate d'ammoniaque et de dissolution ammoniacale d'argent quelques gouttes d'azotate de potasse ou de soude, ou bien encore du chlorhydrate d'ammoniaque, du sel de cuisine, du sulfate de magnésie, ou une petite quantité du mélange magnésien employé en chimie analytique, il se produit immédiatement un précipité léger, blanc, qui paraît au bout de quelque temps blanc sale ou jaunâtre et qui contient presque tout l'acide urique. Même phénomène lorsqu'on précipite l'acide urique, comme de coutume, par l'acide chlorhydrique fort, que l'on filtre au bout de vingt-quatre ou quarante-huit heures, et qu'à la liqueur filtrée, rendue ammoniacale, on ajoute la dissolution ammoniacale d'argent et quelques gouttes de l'un des sels précédemment indiqués. Cette dernière addition n'est généralement pas nécessaire dans ce cas, parce que la saturation de l'acide chlorhydrique a introduit assez de sels dans le liquide ; elle ne l'est pas davantage lorsque la dissolution ren-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. VI, p. 159.
(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 378.
(4) *Archiv für Physiologie*, t. VI, p. 201.

ferme déjà un sel de potasse, de soude ou de magnésie. C'est ce qui a toujours lieu avec l'urine.

Il n'était pas facile de préparer ni d'analyser de grandes quantités de ce précipité, car s'il ne se décompose pas aussi facilement que celui qui est obtenu avec de l'urine, il prend rapidement une coloration sombre.

Il est très-difficile à laver, car si on l'arrose avec beaucoup d'eau à la fois, il se décompose visiblement, se transforme en une poudre fine et passe souvent tout entier à travers le filtre. On ne l'a donc lavé qu'avec peu d'eau, on l'a essuyé entre d'épais cahiers de papier et desséché dans le vide. Il se présentait alors sous forme de morceaux lourds, sonores, bruns et brillants ; il n'avait subi qu'une légère réduction et il était suffisamment pur pour être reconnu par l'analyse comme un sel double d'argent.

I. — 3 litres environ d'une dissolution d'acide urique dans l'ammoniaque furent mélangés d'une dissolution ammoniacale d'argent et la formation du précipité déterminée par addition d'eau de chaux. Ce précipité était blanc sale, floconneux ; desséché, il se présentait sous forme de morceaux bronzés, aigres et brillants.

On l'analysa, en le dissolvant, comme cela eut lieu également pour les autres, dans l'acide nitrique étendu. Cette dissolution s'opère facilement : il y a dégagement de gaz et l'acide urique est détruit. L'argent fut précipité par l'acide nitrique, et, dans la liqueur filtrée, la chaux par l'acide oxalique et l'ammoniaque.

0gr.7712 de substance donnèrent :

Chlorure d'argent................	0gr.3710
Carbonate de chaux.............	0gr.0860

et de petites quantités d'ammoniaque qui ne furent pas dosées directement.

Le précipité contient donc :

Argent..................	36.30 pour 100.
Calcium	4.4 —

tandis que l'urate double d'argent et de chaux ($C^5H^2AgCaN^4O^3$) exigerait :

Argent..................	36.7 pour 100.
Calcium.................	6.7 —

Une petite quantité de chaux était représentée par de l'ammoniaque.

II. — *Urate d'argent et de potasse.* — Une dissolution d'acide urique dans l'ammoniaque fut additionnée d'une dissolution ammoniacale d'argent, puis d'une dissolution de salpêtre. Le précipité, formé de flocons gélatineux, est blanc ; il se contracte fortement lorsqu'on le dessèche et ressemble alors au précédent.

0gr.4138 de matières donnèrent :

$AgCl$..............................	0gr.2545
K^2SO^4..........................	0gr.0313

avec un peu d'ammoniaque.

Le précipité contient donc :

Argent..................	46.27 pour 100.
K........................	3.40 —

C'est donc un urate très-riche en argent, et correspondant à peu près à une combinaison d'urate d'argent et de potasse $C^5H^2Ag^2N^4O^3 + C^5H^2AgK.N^4O^3$, combinaison qui exige :

Argent..................	46.6 pour 100.
K........................	5.60 —

Une petite partie du potassium du précipité était, comme dans le sel précédent, remplacée par de l'ammonium. Il fut facile de démontrer ce fait en arrosant la combinaison desséchée avec une lessive de soude étendue et froide.

L'ammoniaque fut dosée directement dans le précipité suivant :

III. — *Urate argento-magnésien.* — Quand on verse le mélange magnésien dans une disso-

lution ammoniacale d'acide urique, il se forme, si le liquide n'est pas trop étendu, un précipité blanc d'urate de magnésie. La liqueur claire, filtrée, additionnée d'une solution ammoniacale d'argent, donne encore un *abondant* précipité formé de flocons mucilagineux. Ce précipité résiste mieux au lavage que les précédents ; mais il prend une coloration sombre lorsqu'on le dessèche dans le vide.

0gr.6120 donnèrent :

Chlorure d'argent	0gr.2765
Pyrophosphate de magnésie	0gr.0805

et une quantité d'ammoniaque correspondante à :

Platine	0gr.0875

Il contenait donc :

Argent	34 grammes.
Magnésium	2gr.84
Ammonium	1.59 pour 100.

C'était, par conséquent, un mélange d'urate argento-magnésien et d'urate argento-ammoniacal.

IV. — *Urate argento-ammoniacal.* — On a déjà mentionné que la dissolution ammoniacale de l'acide urique, additionnée d'argent, précipite par le chlorhydrate d'ammoniaque comme par le salpêtre, etc. Ce précipité, desséché, contient beaucoup d'ammoniaque ; c'est un mélange formé principalement d'urate d'ammoniaque, mais contenant toujours encore un reste de chlore, de telle sorte que, traité par l'acide nitrique, il laisse un peu de chlorure d'argent.

Voici, en résumé, les points principaux déterminés par ce travail :

1° L'urate d'argent ne paraît pas susceptible d'exister isolément ;

2° L'acide urique forme avec l'ammoniaque libre, en présence de l'oxyde d'argent, une dissolution limpide, s'il ne s'y trouve qu'une petite quantité d'autres sels ;

3° En présence des sels alcalins et alcalino-terreux, et de l'ammoniaque libre, l'acide urique forme avec l'argent en diverses proportions des sels doubles qui sont blancs, floconneux, gélatineux et très-difficilement solubles (beaucoup plus difficilement que l'acide urique libre). Ils sont particulièrement propres à déceler la présence de l'acide urique, lorsqu'ils se trouvent en quantité assez faible pour ne plus précipiter par l'acide chlorhydrique.

Emploi du chloroforme pour dissoudre ou séparer les poisons végétaux dans les expertises de chimie légale.

Les recherches de J. Nowak (1) sur ce sujet ont appris que le chloroforme à froid enlève d'une manière aussi rapide que complète, aux dissolutions alcalines, la strychnine, la quinine, la quinidine, la cinchonine, la caféine, la théobromine, l'émétine, l'atropine, l'hyosciamine, l'aconitine, la vératrine, la physostygmine, la narcotine, la codéine, la thébaïne, la nicotine et la comine ; la brucine, la colchinine et la papavérine se dissolvent un peu moins vite ; la sabadilline ne se dissout qu'à chaud, et la narcéine faiblement. Quant à la picrotoxine, le chloroforme l'extrait bien plus facilement d'une dissolution acide que d'une dissolution alcaline. Des recherches ultérieures ont fait voir que toutes les substances susceptibles d'être extraites de la solution aqueuse alcaline par le chloroforme en sont à leur tour retirées par une agitation de plusieurs heures avec de l'eau acide, tandis que des matières étrangères, grasses et autres, restent dans le chloroforme. Ces données ont servi de base à une méthode systématique pour la recherche des poisons végétaux.

Pour vérifier l'exactitude de cette méthode par des essais pratiques, des doses connues de divers poisons furent mélangées à des parties cadavériques choisies à dessein et y furent ensuite recherchées. On retrouva souvent ainsi la totalité du poison, et généralement les pertes étaient légères. Les résultats obtenus furent particulièrement satisfaisants au point de vue de

(1) *Berichte der Academie der Wissenchaften in Wien*, 1872, p. 126.

la grande pureté des produits retirés du chloroforme, ce qui permettait d'en constater immédiatement l'identité par les réactions caractéristiques.

Procédé pour séparer et déceler la strychnine dans les recherches de chimie légale.

J. Saint-Clair Gray (1) et J.-B. Lymann (2) font à ce sujet les communications suivantes :

Selon Gray, on broie dans un mortier jusqu'à consistance pâteuse les matières à essayer; on ajoute de l'acide acétique en excès, on fait digérer pendant vingt-quatre heures à 27° centigrades et l'on porte sur un dialyseur nageant dans une quantité d'eau dont le poids est égal à dix fois celui de la matière. Au bout de quarante-huit heures, on évapore la liqueur dialysée jusqu'à ce qu'elle ne pèse plus qu'un drachme, on ajoute de l'acide acétique, s'il est nécessaire, jusqu'à réaction nettement acide, et l'on agite à plusieurs reprises toutes les cinq minutes avec une quantité double de chloroforme, jusqu'à ce que celui-ci ne laisse plus de résidu par l'évaporation. On verse alors dans l'extrait aqueux de l'ammoniaque en excès, on l'agite à nouveau toutes les cinq minutes avec 4 fois son volume de chloroforme et l'on évapore ce dernier sur des verres de montre, en ayant soin d'éviter que tout l'alcaloïde ne se rassemble à la même place, et, pour cela, on attend que chaque goutte se soit évaporée. Le résidu est alors humecté avec une goutte d'acide sulfurique concentré, et s'il ne se colore pas en brun, on passe à la réaction d'Otto. S'il se produit une coloration brune, on ajoute encore quelques gouttes de H^2SO^4, on chauffe jusqu'à complète carbonisation. on sature par l'ammoniaque et l'on reprend par le chloroforme. L'acide acétique est, selon Gray, préférable à tous les autres acides pour traiter les masses à analyser, parce qu'il coagule mieux les matières albuminoïdes, qu'il ne transforme pas l'amidon en sucre, qu'il est facile à éliminer et qu'il forme un sel de strychnine très-soluble.

La réaction d'Otto se produit également, d'après Gray, avec une belle coloration quand on verse la solution sulfurique de cet alcaloïde sur une feuille de platine que l'on met en communication avec le pôle négatif d'une pile, tandis que le pôle positif plonge dans la dissolution.

Gray constate que $^1/_{10000}$ de grain suffisait à produire la réaction physiologique avec des grenouilles de taille moyenne. La sensibilité de cette réaction s'accroît lorsqu'on enlève de l'humidité à l'animal en le desséchant d'abord avec une serviette, puis en le plaçant sous une cloche, sur un cahier de papier buvard, et l'y laissant pendant vingt-quatre heures. Lorsque les grenouilles sont affaiblies à ce point, $^1/_{30000}$ de grain suffit à produire en quinze minutes les crampes caractéristiques de la strychnine.

D'après Lymann, tous les ozonides peuvent produire avec des matières chimiquement pures les réactions colorées. Il ajoute que, en présence de n'importe quelle impureté, le permanganate de potasse et l'oxyde d'argent, ainsi que l'hydrate de peroxyde de manganèse, sont bien préférables aux chromates. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que les permanganates donnent également avec d'autres matières organiques une coloration pourpre analogue, moins brillante cependant, et, plus tard, virant au jaune; il faut se souvenir aussi que la présence de la strychnine est moins caractérisée par cette couleur même que par la transition du pourpre au rouge clair, qui n'appartient qu'à elle.

Recherche de l'arsenic de l'air dans les appartements.

H. Fleck (3) a prouvé par une série d'expériences pleines d'intérêt et très-importantes qu'il y a de l'hydrogène arsénié dans l'air des appartements dont les murs ou les tapis sont peints en vert de Schweinfurth.

Les poussières d'arsenic mécaniquement répandues dans l'atmosphère ne sont donc pas la

---

(1) *Berichte der Academie der Wissenschaften in Wien*, 1872, p. 126.

(2) *Neues Fahrbuch für Pharmacie*, t. XXXVII, p. 214.

(3) *Zeitschrift für Biologie*, t. VIII, p. 444,

cause unique des empoisonnements arsenicaux; il faut y ajouter le gaz hydrogène arsénié qui se diffuse dans l'air, après s'être produit par la décomposition de l'acide arsénieux libre qui existe dans ce vert. Les ingénieuses expériences de H. Fleck ont en outre démontré que l'hydrogène arsénié se dégage principalement sous l'influence simultanée des matières organiques et de l'humidité de la chambre, de telle sorte que le dégagement de ce gaz est possible partout où des matières organiques se trouvent en présence de l'acide arsénique libre, conséquence applicable aux couleurs d'aniline arsénifères employées pour les tapis.

Quant aux méthodes employées par H. Fleck, nous renvoyons au mémoire original. Il serait difficile de les abréger.

VARIÉTÉS.

Sur la purification et le point d'ébullition du méthyl-hexyl-carbinol.

Par M. E. Neison.

Le point d'ébullition du méthyl-hexyl-carbinol, — alcool octylique, — avait été fixé à 180 degrés par Bouis, lorsqu'il découvrit ce corps. Chapman donna plus tard le chiffre 182 et Schorlemmer le chiffre 181.

Plus tard, il y a fort peu de temps, le même Schorlemmer, opérant sur un produit qui lui a paru tout à fait pur, a donné le chiffre 177-178, résultat inférieur de 3 à 4 unités à celui que ce chimiste avait obtenu dans les précédentes déterminations.

La méthode par laquelle Schorlemmer s'est procuré l'alcool octylique dont il s'est servi dans ces dernières expériences n'est pas donnée; mais nous savons que cet alcool avait été purifié par une série de traitements au moyen du bisulfite de sodium et par la distillation fractionnée, ces opérations ayant pour but et pour effet d'enlever la méthyl-hexyl-acétone.

La ténacité avec laquelle l'alcool octylique retient la méthyl-hexyl-acétone rend très-difficile sa purification. M. Neison a reconnu que le corps obtenu par M. Schorlemmer et volatil entre 177 et 179 degrés renferme encore une certaine quantité de cette acétone, dont les moyens de purification indiqués plus haut sont insuffisants pour le débarrasser, et que, lorsqu'on est parvenu à enlever les dernières traces de ce corps par un procédé convenable, il bout à une température plus élevée.

D'après M. Neison, le produit purifié par distillation et par des traitements répétés au sulfite acide de sodium bout entre 178 et 180 degrés; mais, par l'action du chlorure de zinc, qui convertit l'alcool octylique en octylène volatil entre 125 et 126 degrés, on peut séparer encore une quantité assez considérable d'acétone qu'aucune autre méthode ne parvient même à déceler. La rectification sur l'hydrate potassique n'exerce qu'une influence faible sur le point d'ébullition du produit, qui continue de passer aux environs de 179 degrés.

Lorsque la méthode de purification adoptée consiste à soumettre pendant plusieurs jours l'alcool brut à l'action de l'hydrate potassique, à une température modérée, et à le soumettre ensuite à la distillation fractionnée, la plus grande partie des impuretés est éliminée. Si l'on répète ce traitement à cinq ou six reprises, l'alcool se trouve dans les conditions que nous avons mentionnées plus haut; les distillations successives n'ont plus d'action sur lui et son point d'ébullition reste fixe entre 178 et 179 degrés, sauf vers la fin où il s'élève davantage.

Si toutefois on abandonne l'alcool avec de l'hydrate potassique pendant longtemps et qu'on le distille après qu'il a pris une teinte jaune, on lui enlève une nouvelle quantité d'aldéhyde, et si ces traitements sont répétés un certain nombre de fois, et qu'à chaque fois l'action de la potasse soit très-prolongée, on parvient à éliminer les dernières traces d'acétone. L'alcool octylique ainsi purifié commence à bouillir vers 181 degrés et les dernières portions passent à 182.

Quelquefois l'alcool octylique brut renferme de petites quantités d'octylène et d'octane qui ne sont point complétement éliminés par la distillation fractionnée et qui abaissent le point

d'ébullition du produit. Pour purifier l'alcool dans ce cas, il faut le traiter par une petite quantité de brome qui se combine à l'octylène, le laver avec de la potasse étendue pour enlever l'excès de brome, le dessécher et le distiller. Le bromure d'octylène, beaucoup moins volatil que l'hydrocarbure libre, se sépare alors facilement. Ainsi purifié, l'alcool octylique bout encore entre 181 et 182 degrés. Ces chiffres ont été corrigés par les tables de Kopp, mais sans qu'on ait eu égard à la pression atmosphérique.

L'alcool octylique pur a une densité de 0.823 à 16 degrés. C'est un liquide huileux, très-mobile, d'une couleur jaunâtre assez faible pour qu'il paraisse incolore lorsqu'on ne le regarde pas sous une assez grande épaisseur, d'une odeur prononcée, qui, lorsque la surface d'évaporation est assez vaste, devient aromatique, persistante et très-intense.

L'oxygène est sans action sur lui-même à la température de l'ébullition et il est probable que l'acide obtenu par Railton, en dirigeant un courant de ce gaz à travers l'alcool octylique bouillant, n'était autre que de l'acide œnanthylique formé dans la distillation de l'huile de ricin par suite de l'emploi d'une quantité insuffisante de potasse. L'acide azotique l'oxyde avec violence et donne du nitro-octylène, du dinitro-octylène, de l'acide nitro-butyrique et d'autres acides gras nitrés. Un mélange de permanganate de potassium et d'acide sulfurique le convertit lentement dans l'acétone correspondante. Avec le mélange de dichromate de potassium et d'acide sulfurique, cette oxydation est plus rapide et l'acétone se transforme à son tour, — mais avec plus de lenteur, — en un mélange d'acide acétique et d'acide caproïque.

Le brome et l'iode sont sans action sur le méthyl-hexyl-carbinol, où ils se dissolvent cependant avec facilité ; mais, en présence du phosphore, ils convertissent très-vite ce corps en bromure et en iodure correspondants.

Distillé avec du chlorure de zinc dans un courant d'acide chlorhydrique, le méthyl-hexyl-carbinol se transforme très-vite en chlorure d'octyle accompagné d'une petite quantité d'octylène, tandis qu'il s'attaque moins complétement lorsqu'on le chauffe avec l'acide chlorhydrique en vase clos, parce qu'alors l'eau formée et qui n'est pas enlevée par le chlorure de zinc arrête à un moment donné la réaction. Distillé sur du chlorure de zinc fondu, il se convertit entièrement et complétement en octylène. L'acide sulfurique produit aussi la même déshydratation. Dans ce cas, toutefois, l'octylène est toujours accompagné de quelques composés secondaires d'une odeur piquante.

(*Journal of the chemical Society*, [2], t. XIII, p. 207.)

Note sur le point d'ébullition du méthyl-hexyl-carbinol.

Par M. C. Schorlemmer.

M. Schorlemmer rappelle que, dans sa dernière communication, il a considéré le point d'ébullition, — 177-178 degrés, — de l'alcool octylique purifié par le bisulfite de sodium, comme plus correct que celui qu'il avait donné dans ses investigations antérieures, — 181. — M. Neison a observé depuis que le bisulfite de sodium laisse dans l'alcool octylique une certaine quantité d'acétone méthyl-hexylique qu'on ne parvient à éliminer que par un grand nombre de distillations sur la potasse caustique. M. Schorlemmer a soumis l'alcool dont il s'était servi à ce traitement, et l'a en outre rectifié plusieurs fois sur du sodium métallique jusqu'à ce que le point d'ébullition ait été absolument constant. Il a ensuite comparé ce point d'ébullition avec celui de quelques liquides bien connus, bouillant aussi d'une manière constante, au nombre desquels l'alcool heptylique primaire. Dans toutes ces déterminations, la colonne mercurielle était entièrement plongée dans la vapeur, la hauteur barométrique étant de 755 millimètres et la température ambiante de 40 degrés.

Les résultats de ces observations sont les suivants :

	Points d'ébullition.
Eau	100 degrés.
Alcool heptylique	155°.5
Méthyl-hexyl-carbinol	179°.5
Phénol	181°.5
Naphtaline	217 degrés.

Il semble résulter de ces déterminations que l'alcool heptylique primaire ne bout pas à la même température que l'alcool octylique secondaire, comme M. Schorlemmer l'avait cru antérieurement. Le point d'ébullition que ce chimiste donne pour le méthyl-hexyl-carbinol est un peu moins élevé que celui trouvé par M. Neison ; mais cela tient probablement à la différence des thermomètres employés.

(*Journal of the chemical Society* [2], t. XIII, p. 209.)

SUR LA DÉCOMPOSITION DES CORPS GRAS NEUTRES.

Par M. J.-C.-A. Bock, de Copenhague.

La décomposition des corps gras neutres a lieu, industriellement, par trois procédés différents : 1° la saponification calcaire; 2° le traitement acide suivi d'une distillation à la vapeur surchauffée; 3° le traitement par l'eau sous pression (système autoclave).

Jusqu'ici la décomposition directe, rationnelle et complète, au moyen de l'acide sulfurique et sans passer par la distillation, a été regardée comme chose impossible.

En voici la cause : la difficulté que présente le dédoublement des corps gras neutres en général doit être attribuée à la présence du tissu cellulaire des corps gras. Ce tissu, en effet, se trouve disséminé dans toute la masse des corps gras, qu'ils soient d'origine animale ou végétale, non-seulement sous la forme de membranes perceptibles à la simple vue, mais encore sous la forme d'éléments d'une extrême petitesse, qui souvent ne peuvent être aperçus qu'au microscope et forment alors autour de chaque globule gras une enveloppe continue qui le protége. Pour les corps gras d'origine végétale, ce tissu est formé de véritable cellulose, mélangée d'un peu de résine, d'albumine végétale, etc., tandis que, pour les corps gras animaux, il est formé par des corps albumineux, gélatineux, fibrineux. De là les difficultés et les inégalités qu'on a rencontrées jusqu'ici dans le dédoublement au moyen de l'acide sulfurique; c'est à l'albumine coagulée que doivent être attribuées les unes et les autres, albumine coagulée, qui, tant au point de vue chimique qu'au point de vue mécanique, présente une grande résistance.

Dans la saponification calcaire, ces corps se dissolvent sous l'influence de la chaux caustique au moment de l'empâtage, et c'est ce qui explique la nécessité où le manufacturier se trouve d'employer un grand excès de cette base, soit 14 ou 16 pour 100 au lieu de 9. Le tissu précipité se retrouve masqué dans le sulfate de chaux après la décomposition du savon calcaire.

Quant au système dit *par distillation*, l'interprétation qu'on en a donnée jusqu'ici doit être considérée comme inexacte. L'acidification, telle qu'on la pratique, ne produit aucun dédoublement, et, au cours de cette opération, on ne voit pas se former, comme on l'a cru, d'acides doubles, sulfostéariques, sulfomargariques, etc.

L'acidification n'est qu'une opération préalable qui a pour but de rendre possible la décomposition postérieure du corps gras, en brûlant, carbonisant, rendant poreux le tissu des enveloppes albumineuses. On peut s'en convaincre aisément en lavant à froid le produit de l'acidification, produit que l'on retrouve, après ce lavage, absolument neutre et n'ayant subi aucun dédoublement.

Lorsque, dans ce système, on lave ensuite (c'est l'expression technique) les matières acidifiées à l'eau bouillante, sous le prétexte d'en éliminer l'acide sulfurique, le véritable dédoublement commence; mais c'est seulement sous l'action de la vapeur surchauffée et de la distillation que ce dédoublement s'achève. M. Payen, dans les derniers temps de sa vie, avait admis ma manière de voir à ce sujet.

Dans les méthodes par distillation à la vapeur surchauffée et par chauffage sous pression, c'est l'élévation de la température qui détermine la désorganisation des enveloppes albumineuses. On sait que l'albumine se dissout dans l'eau chauffée à 150° centigrades.

Le procédé nouveau que j'ai établi, et qui est parfaitement rationnel et direct, se divise en trois opérations :

1° Acidification rationnelle, c'est-à-dire n'ayant pour but que de carboniser, de déchirer, de rendre perméables les enveloppes albumineuses.

2° Le corps gras, ayant été pour ainsi dire *déshabillé* par l'opération précédente, se laisse alors dédoubler par l'acide étendu d'eau. Pour contrôler la décomposition qui est progressive, on prélève de temps en temps sur la masse des échantillons dont l'aspect cristallin varie avec son état d'avancement. La proportion d'acide nécessaire pour obtenir un résultat complet est précisément celle qu'indique la loi des équivalents, soit environ 5 pour 100.

3° La couleur des acides gras obtenus est plus ou moins brune, mais elle ne leur est pas propre; elle appartient aux enveloppes carbonisées suspendues dans la masse et qui ne se précipitent pas, parce que leur poids spécifique est le même que celui du milieu dans lequel ils nagent; ce fait reconnu, il devenait facile d'éviter toute distillation : c'est à quoi je parviens en faisant bouillir ce produit avec un composé d'oxygène, cédant aisément son oxygène, comme, par exemple, le permanganate de potasse ou même simplement l'acide sulfurique. Dans ces conditions, la carbonisation du tissu albumineux devient plus complète, son poids spécifique augmente, il devient précipitable et se laisse alors éliminer par les lavages à l'eau.

Les acides gras lavés sont parfaits, blonds et clairs, faciles à presser, et leur point de fusion est de 3 ou 4 degrés plus élevé que celui des acides fournis par les autres méthodes.

La mise en œuvre du procédé tout entier n'exige que des cuves ouvertes et de la vapeur ordinaire à 3 ou 4 atmosphères : le rendement est presque théorique. La glycérine est belle, et l'on ne perd pas la plus petite quantité de corps gras. Le point de fusion de l'acide stéarique obtenu par ce procédé varie entre 58 et 60° centigrades.

LA BOUSSOLE CIRCULAIRE DUCHEMIN

DEVANT LE CONGRÈS INTERNATIONAL DES SCIENCES GÉOGRAPHIQUES.

M. Émile Duchemin nous fait parvenir copie de la lettre que lui a adressée un des membres du Jury (1) des récompenses de l'Exposition des sciences géographiques. Dr Q.

« Mon cher Monsieur,

Je me suis toujours rappelé votre dévouement et toute la science que vous avez bien voulu mettre à la disposition de ce pauvre Paris, qui eût été sauvé si la science avait dû y suffire; mais, hélas! le patriotisme était loin d'avoir atteint dans d'autres âmes cet amour ardent qui vous a permis de supporter des fatigues et des privations qui, dans d'autres moments, auraient peut-être abattu les corps les mieux trempés. Ces temps sont un enseignement qui doit toujours nous être présent. Pour moi, je vivrais cent ans, que cette page douloureuse ne s'effacera jamais de ma mémoire : c'est à l'avenir qu'il faut penser, c'est là qu'il faut avoir l'œil tendu, c'est ce que vous avez bravement fait, et je suis heureux de vous dire que le deuxième groupe a consacré par le verdict de son Jury la belle invention que vous avez faite.

La médaille de 1re classe a été généralement donnée aux gouvernements et aux établissements qui ont produit des travaux collectifs.

La seconde médaille devenait donc la plus haute récompense que nous puissions offrir aux particuliers.

Recevez mes félicitations et permettez-moi de vous assurer de ma vive sympathie.

Tout à vous,

Vice-amiral vicomte A. FLEURIOT DE LANGLE.

Paris, 31 juillet 1875. »

---

(1) Voici la composition du Jury, 2e groupe : Hydrographie, Géographie maritime : — MM. Bouquet de la Grye, ingénieur-hydrographe; Delamarche, ingénieur-hydrographe; baron Didelot, vice-amiral; Dumas-Vence, capitaine de vaisseau; Duperré, capitaine de vaisseau; vicomte Fleuriot de Langle, vice-amiral; comte Guido Boni-Visconti, lieutenant de vaisseau; de la Roche-Poncié, ingénieur-hydrographe en chef et membre du Bureau des longitudes; Ploix, ingénieur-hydrographe; Vignes, capitaine de frégate; Adrien Germain, ingénieur; Julien Toulet.

PUBLICATIONS NOUVELLES.

La loi absolue du devoir et la destinée humaine au point de vue de la science comparée; par M. J. Rambosson, lauréat de l'Institut de France (Académie française et Académie des sciences). Grand in-8°; librairie Firmin Didot et Comp.

Cet ouvrage traite des questions les plus importantes que l'on puisse se poser et toujours pleines d'actualité; on en jugera par les principaux titres. 1re *Partie* : Rapports entre les axiomes de la mathématique et les axiomes de la morale. — Loi absolue du devoir. — Exposition des principaux systèmes de morale. 2e *Partie* : De l'état moral naturel de l'homme. — Formation des prédispositions et des tendances morales. — La liberté morale. — Expression de l'âme dans l'organisation. — Origine du langage et des beaux-arts en général. — Sanction de l'âme. — Nature de cette sanction. 3e *Partie* : Bases naturelles de toute éducation. — De l'hérédité et de l'alimentation au point de vue du perfectionnement moral de l'homme.

La science comparée jette sur ces questions des lumières tout à fait inattendues, elle leprésente sous un point de vue des plus complets et des plus saisissants.

M. Lévêque, de l'Institut, a présenté cet ouvrage à l'Académie des sciences morales et pos litiques, en faisant ressortir la partie neuve et originale des principes de l'auteur; la justesse avec laquelle sont exposés les divers systèmes de morale; le parti qu'a su tirer M. Rambosson de ses voyages sur une grande partie du globe avec une science variée et exacte pour éclairer les sujets qu'il traite, principalement les questions d'éducation, d'hérédité, d'alimentation et de régime, par rapport au bon gouvernement de nos facultés intellectuelles. « Ces questions sont aussi intéressantes que curieuses, dit M. Lévêque. Plusieurs fragments en ont été lus devant l'Académie; l'auteur les reproduit dans son livre, qui est bon, utile, et qui s'ajoute à propos à ses autres publications morales. »

Les Merveilles de l'industrie, de M. L. Figuier, continuent de paraître avec la même régularité, et leur succès grandit à chaque nouvelle série. C'est qu'en effet il est difficile de vulgariser les arts industriels avec plus de vérité, de science et de véritable pratique. Ajoutons que l'éditeur fait à chaque livraison des frais énormes de gravure et que l'ouvrage se trouve ainsi illustré avec une profusion plus que nécessaire. Rien n'est épargné enfin pour faire de cette nouvelle production de M. L. Figuier un digne pendant à ses *Merveilles de la science.* Aussi cette publication se tire aujourd'hui à plus de 25,000 exemplaires.

Depuis la dernière annonce que nous avons faite de cette publication, celle qui terminait le second volume avec l'industrie du caoutchouc et de la teinture, trois séries nouvelles ont paru; elles ont toutes trois pour objet l'industrie de l'eau, — sujet énorme et que M. Figuier traite avec une ampleur considérable et son éditeur avec un luxe de gravures tout particulier.

Le prix de chaque série est de 1 franc. Il y a aujourd'hui 21 séries complètes.

L'ouvrage entier aura 40 séries. En vente chez Furne, Jouvet et Comp., libraires-éditeurs, rue Saint-André-des-Arts, 45.

Nouveau Traité de matière médicale, de thérapeutique et de pharmacie vétérinaires, suivi : 1° d'un Abrégé de toxicologie vétérinaire; 2° de notions sur la pharmacie légale vétérinaire; 3° d'un formulaire raisonné, magistral et officinal, 4° d'un Mémorial général de thérapeutique; par M. F. Tabourin, professeur de physique, chimie, toxicologie, matière médicale et pharmacie, à l'École vétérinaire de Lyon, membre de plusieurs Sociétés savantes et chevalier de la Légion d'honneur. — 3e édition, revue, corrigée et augmentée. — 2 vol. in-8°, de plus de 800 pages. — Prix de chaque volume : 8 fr. — Le second volume, et dernier, vient de paraître. — Chez M. P. Asselin, libraire-éditeur, successeur de Béchet jeune et Labé, place de l'École-de-Médecine, à Paris.

Produits spéciaux du Dr Quesneville

ACIDE SALICYLIQUE PUR

De H. KOLBE

L'Acide salicylique, grâce à ses propriétés éminemment antiseptiques, a été employé à des usages différents, soit comme médicament, soit comme agent de conservation, de purification et de désinfection, partout où l'on s'est proposé d'éloigner ou de détruire des organismes infiniment petits. Si le phénol (acide phénique) produit en général les mêmes effets, l'Acide salicylique est aussi énergique et il ne présente pas les mêmes inconvénients. L'Acide salicylique est absolument inodore, il n'est pas corrosif, n'est pas nuisible à la santé, n'est pas vénéneux, sa saveur est douce, il se présente sous la forme d'une poudre blanche, commode pour certains emplois.

L'Acide salicylique se dissout dans 300 parties d'eau à la température ordinaire et dans 4 parties d'alcool; il se dissout également dans 50 parties d'huile chaude et de glycérine chaude d'où il ne se sépare pas. Le vin le dissout en proportion variable.

Emploi de l'Acide salicylique comme médicament :

A. *A l'extérieur* : Il s'emploie sur les blessures en suppuration, les surfaces cancéreuses, les plaies résultant de brûlures, etc. :

1° On prépare des bandages et on imprégne de la ouate avec de la poudre d'Acide salicylique étendu de poudres inertes ;

2° On en fait des lavages et on en imbibe des compresses avec une solution d'Acide salicylique au $\frac{1}{500}$ ou $\frac{1}{600}$;

3° On saupoudre avec un mélange très-intime d'Acide salicylique et d'amidon, en différentes proportions, selon le degré de la suppuration, pour les surfaces brûlées, après ouverture des ampoules ;

4° On peut en préparer un onguent de la sorte : Dissoudre 1,5 d'Acide salicylique dans 3,0 d'alcool et mélanger avec 15,0 d'axonge ; ou plus simplement : dissoudre l'Acide salicylique dans la glycérine à chaud et ajouter de la graisse pour former onguent ;

5° Préparer avec le même Acide salicylique l'eau et la poudre dentifrice.

B. *A l'intérieur :* Dans la diphthérie, la toux, les catarrhes, les affections du pharynx. En gargarismes.

Aux enfants qui ne sont pas capables de se gargariser, donner de 0 gr. 15 à 0 gr. 30 d'Acide salicylique pur, de deux heures en deux heures ou de trois heures en trois heures, dans une cuillère d'enfant pleine de vin, de thé chaud ou d'eau chaude simplement ; pour les enfants plus grands employer en outre, à fréquentes reprises, un gargarisme préparé ainsi : 1,5 d'Acide salicylique dissous dans 15,0 d'alcool et 150,0 d'eau distillée. On a constaté qu'en temps d'épidémie (rougeole, fièvre scarlatine, variole, diphthérie), il est utile d'administrer une ou deux fois par jour la solution précédente d'Acide salicylique dans du vin, comme prophylactique ; dans les maladies de l'estomac, le catarrhe stomacal chronique, l'absence d'appétit, la décomposition du contenu des intestins, le carcinome du pylore, on peut administrer deux et trois fois par jour 0 gr. 3-0 gr. 5 d'Acide salicylique en solution ou même quantité de l'émulsion suivante : Acide salicylique 1 gramme, huile d'amandes douces 20 grammes, gomme arabique 10 grammes ; ajouter sirop d'amandes 25 grammes, eau de fleur d'oranger 45 grammes.

Voici pour les usages en médecine les principaux emplois de l'Acide salicylique ; nous tenons du reste les lecteurs du *Moniteur scientifique* au courant de tout ce qui se publie sur ce nouveau produit qui promet de rendre plus d'un service aux médecins.

Nous n'avons pas jusqu'ici fait de préparations spéciales avec ce médicament, nous nous contentons de l'offrir aux médecins et aux pharmaciens à l'état de pureté et tel que nous le recevons du fabricant que M. Kolbe a choisi pour le préparer.

Le prix des flacons d'Acide salicylique pur est de 3 francs, *prix net* ; c'est avec cet Acide que les pharmaciens pourront préparer eux-mêmes toutes les formules que leur prescriront les médecins.

Dr QUESNEVILLE,

Rue de Buci, 12, Paris.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

57417 PARIS. — Typographie de Vve RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE.

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

406e Livraison. OCTOBRE. Année 1875.

SOMMAIRE.

Pages.

Brevets pris en France pendant l'année 1874 883
Ferments et fermentations; par M. Charles Blondeau 885
La garancine. — Son histoire, sa préparation, son emploi; par M. A. Schultz 895
Compte-rendu de l'Exposition de Vienne (Suite); par M. E. Kopp..... 904
De l'emploi de l'acide salicylique dans le pansement des plaies; par le professeur Thiersch (de Leipzig) 932
Modifications des propriétés des ferments sous l'influence de l'acide salicylique et de quelques autres substances antiseptiques; par M. Ed. Schær 937
Expériences sur l'action antifermentescible de l'acide salicylique et d'autres acides aromatiques; par MM. Ernest von Meyer et H. Kolbe 941
Action des acides chlorosalylique, salicylique et paraoxybenzoïque sur les alcalis en fusion; par M. le docteur Hermann Ost....... 951
Acide salicylique blanc de neige; par M. A. Rautert 959
Sur l'hypochlorique calcique du chlorure de chaux; par M. Charles T. Kingzett 961
Académie des sciences 965

SÉANCE DU 23 AOUT. — M. Le Verrier. — M. Chasles. — Deuxième Note de M. Chevreul sur van Helmont. A ce propos, un passage de l'*Histoire de la chimie*, de M. F. Hoëfer. — Sur un composé de platine, d'étain et d'oxygène, analogue au pourpre de Cassius; par MM. B. Delachanal et A. Mermet. — De l'huile de Bankoul; par M. E. Heckel. — Sur les étoiles filantes du mois d'août 1875 ; par M. Chapelas, etc........ 965

SÉANCE DU 30 AOUT. — M. Le Verrier. — M. Faye. — Les lépidoptères à trompe perforante; par M. J. Hunckel. — Étude sur les ferments contenus dans les plantes; par M. C. Kosmann. — Efficacité de la racine de garance pour la conservation des viandes; par M. de Rostaing. — Réclamation de priorité de M. V. Garbe contre M. Trève. — Sur la formation du noir d'aniline obtenu par l'électrolyse de ses sels ; par M. J.-J. Coquillon 968

SÉANCE DU 6 SEPTEMBRE. — Observation des étoiles filantes du mois d'août 1875 ; par M. C. Wolf. — Un projet de M. Autier, pour l'aérage et l'assainissement des grandes villes, etc., etc 969

SÉANCE DU 13 SEPTEMBRE. — M. B. Bertrand. — M. de Saint-Venant fait un rapport

Pages.

favorable sur un Mémoire de M. Lefort. — Note relative à la prochaine éclipse de soleil ; par M. Faye. — Intervention de M. Le Verrier. — M. Paris. — Un scandale à ce sujet. — Sur la matière grasse de la graine de l'arbre à huile de la Chine ; par M. de Cloez. — Le passage de Vénus ; par M. J.-C. Watson. — Sur les deux orages de grêle des 7 et 8 juillet ; par M. Colladon, etc., etc. 970

Comment se comporte la boussole à aimants circulaires sous les hautes latitudes ; par M. E. Duchemin 971

Le Phylloxera 972

Sur la fabrication en grand de l'éosine ; par MM. Bindschedler et Busch. 974

Faits inattendus 975

Sur le travail des Anglais en chimie. — Une tempête à l'Académie des sciences... 975

Publications nouvelles 876

PUBLICATIONS NOUVELLES.

De la glycosurie ou diabète sucré. Son traitement hygiénique avec notes et documents sur la nature et le traitement de la goutte, la gravelle urique; sur l'oligurie, le diabète insipide avec diurée, l'hippurie, la pimélorrhée, etc.; par A. Bouchardat, professeur d'hygiène à la Faculté de médecine de Paris. — 1 volume grand in-8°, texte serré. — Prix : 15 francs. — Chez Germer-Baillière, rue de l'Ecole-de-Médecine, 17, à Paris.

Voici un livre plein de faits pratiques et qui manquait, on peut le dire, sur cette question si difficile de la glycosurie. M. Bouchardat, en livrant aux médecins ses quarante années de pratique sur une maladie qui l'a constamment occupé et préoccupé, rend un service inappréciable à ses confrères et couronne dignement une carrière si bien remplie.

Son livre aura un succès très-grand aussi auprès des malades où son savoir est si apprécié, et nous ne doutons pas qu'il ne soit traduit en plusieurs langues et partout reçu avec reconnaissance.

La Teinture moderne. Recueil des principaux procédés pratiques de teinture, d'impression et de blanchiment, suivi d'un aperçu de la fabrication des matières tinctoriales des falsifications et altérations, d'une notice histoire de la teinture, de recettes et instructions diverses, contenant de nombreux échantillons teints et un vocabulaire des termes techniques français, allemands et anglais; par Max Singer, de Tournai. Un beau volume in-8 de 767 pages, plus une table détaillée de 28 pages. — Prix : 20 francs. Imprimé à Peruwetz (Hainaut). Eugène Lacroix, libraire-éditeur, 54, rue des Saints-Pères, à Paris.

Cet ouvrage qui, on s'en doute, n'est pas parfait, est cependant un service rendu au nombreux personnel de la teinture. Il donne en effet un excellent choix de tout ce que le teinturier doit savoir, étant appelé à employer toutes les substances qui y sont décrites. Il y a dans ce recueil d'excellentes recettes et de bons conseils qui dénotent que M. Max Singer est un praticien avant tout. L'auteur a certainement lu tout ce qui s'est publié, depuis la révolution qui s'est opérée dans la teinture par la découverte des produits du goudron de houille, et il en parle d'après les meilleurs auteurs.

Un choix d'étoffes teintes avec les si brillantes couleurs de l'aniline et intercalées dans le texte, donne à ce livre de la gaîté et de la fraîcheur. Ajoutons qu'il est sur beau papier, bien imprimé, mais que plusieurs fautes d'orthographe même grossières le déparent, fautes que l'on doit rapporter au prote de l'imprimerie, qui a mission de les corriger d'*office*.

— Un chimiste, ancien directeur d'une fabrique importante de produits chimiques, désire se placer soit en France, soit à l'Étranger. Il donnerait la préférence à une usine qui s'occuperait de la fabrication des acides sulfurique et phosphorique et en général de tous les produits chimiques employés dans l'agriculture. Adresser les demandes poste restante aux initales E. B. E., à Lyon.

— Un jeune chimiste suisse, ancien élève de MM. les professeurs Émile Kopp, Wislicenus et V. Meyer, qui déjà a travaillé dans des usines métallurgiques et dans une fabrique d'impression sur coton, versé dans la chimie théorique, bon analyste, parlant le français, l'anglais et l'allemand, cherche un emploi en France ou à l'Étranger.

S'adresser à M. le docteur O. N. Witt, Hottingen près de Zurich (Suisse).

BREVETS D'INVENTION PRIS EN FRANCE EN 1874.

Le Ministère du commerce et de l'agriculture vient de terminer seulement, à la fin d'août dernier, la publication du catalogue général des brevets d'invention délivrés en France dans le courant de l'année 1874. — Il nous a donc été impossible d'en faire plus tôt le relevé général.

Un choix spécial a été fait pour nos lecteurs. Nous n'avons pris dans le total des 5,746 brevets et additions que les brevets qui se rapportent aux études de nos lecteurs, soit ceux relatifs aux arts chimiques, à l'art de guérir, à l'alimentation et aux divers arts où l'emploi de produits chimiques est nécessaire. Quelques autres brevets ont aussi été ajoutés, ayant un intérêt général.

Ces brevets sont rangés par ordre alphabétique de matières. Ils contiennent le nom du breveté, son adresse ou celle de son représentant, la date du brevet et le numéro d'ordre. C'est tout ce qu'il est possible de mettre dans une liste aussi longue. Avec ces indications on pourra d'ailleurs prendre soi-même ou faire prendre très promptement connaissance du brevet au Ministère du commerce ou écrire soit au représentant, ou à l'auteur lui-même. Nous ferons observer que ceux qui donnent la liste des brevets omettent constamment ces renseignements indispensables, probablement pour être, eux-mêmes, chargés de ce soin. Dr Q.

Représentants des brevetés

DONT L'ADRESSE, SE RÉPÉTANT SOUVENT, N'EST PAS INDIQUÉE AVEC LE BREVET ET SE TROUVE SEULEMENT ICI.

Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45.
Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23.
Autier, rue du Bac, 40.
Bachelu, rue de l'Hôtel-de-Ville, 49, à Lyon.
Blétry frères, rue des Filles-du-Calvaire, 6.
Bonneville, rue de la Chaussée-d'Antin, 18.
Casalonga, rue des Halles, 19.
D'Aubréville, boulevard de Strasbourg, 60.
Desnos, boulevard Saint-Martin, 13.
Dufréné, rue de la Fidélité, 10.
Fontenelle, rue Basse-du-Rempart, 52.
Faugé, rue Malher, 20.
Feuillat, rue Fernandière, 14, à Lyon.
Guy, rue du Faubourg-Saint-Martin, 64.
Hébré, boulevard Sébastopol, 82.
Leblanc, rue Saint-Apolline, 2.
Lecanu, rue Gaillon, 13.
Mestier et Comp., rue Saint-Honoré, 225.
Sautter, rue de la Chaussée-d'Antin, 50.
Thirion, boulevard Beaumarchais, 95.
Vinck, boulevard Saint-Martin, 17.

A

Acide azotique et ozone. Leur préparation. Reynoso, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 103987, du 20 juin.

Acide extincteur contre les incendies. Composition chimique. Zapfle, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 102282, du 18 février.

Acide muriatique. Perfectionnements dans sa fabrication. Young, représenté par Thirion. Brevet n° 103531, du 16 mai.

Acide oxalique. Méthode de préparation par le traitement des mélasses et jus sucrés épurés par le sulfate d'alumine, avec application des produits nitreux qui se dégagent à la fabrication de l'ammoniaque. Maxwell-Lyte, représenté par Desnos. Brevet n° 105406, du 23 octobre.

Acide salicylique. Production artificielle de cet acide, ainsi que des acides isomériques et homologues par l'influence de l'acide carbonique sur le phénol et les cressols, ou sur un mélange des deux derniers en présence d'alcalis et de terres alcalines. Kolbe (Hermann), représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 102565, du 6 février.

Acide sulfurique. Procédé perfectionné de fabrication. De Hemptinne, représenté par Lecanu. Brevet n° 104901, du 7 septembre.

Acide sulfurique. Perfectionnements dans la production ou fabrication. Sprengel, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 102775, du 25 mars.

Acide sulfurique. Sa fabrication. Nobel, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 106063, du 12 décembre.

Acier. Perfectionnements dans sa fabrication. Webster, représenté par Desnos. Brevet n° 101850, du 13 janvier.

Acier. Procédé Niger, perfectionné, pour la fabrication de l'acier directement du sable magnétique, etc. Bossé, représenté par le marquis de Strada d'Arosberg, rue du Cherche-Midi, 61, à Paris. Brevet n° 103176, du 28 avril.

Acier Bessemer. Perfectionnements dans la disposition et le mode de fonctionnement des appareils employés. Deighton, représenté par Brandon, rue Gaillon, 13, à Paris. Brevet n° 103475, du 2 mai.

Acier. Fabrication et transformation directe de minerai de fer et des riblons de fer en véritable acier. Martin, représenté par Desnos. Brevet n° 104873, du 3 septembre. Addition du 4 décembre.

Acier. Perfectionnements dans la fabrication et dans les dispositions des fours. Siemens, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 104948, du 10 septembre. Addition du 27 novembre.

Acier. Perfectionnements dans sa fabrication et dans celle des poinçons et autres articles en acier. Noad, représenté par Saulter. Brevet n° 105409, du 22 octobre.

Acier et fer. Perfectionnements dans sa fabrication ou production du fer et de l'acier. Sherman, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 103007, du 14 avril.

Acier et fer. Perfectionnements dans sa fabrication et dans la fabrication, la construction et le revêtement des fours rotatifs, ainsi que dans les appareils qui s'y rattachent. Crampton, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 103496, du 12 mai.

Acier et fer. Perfectionnements dans la fabrication. Burgess, représenté par Meslin et Comp. Brevet n° 103571, du 4 mai.

Acier et fer. Perfectionnements dans la fabrication de l'acier et du fer, et des objets en fer ou en acier. Willans, représenté par Dufrène. Brevet n° 103466, du 15 mai.

Acier et fer. Perfectionnements dans le traitement de l'acier et du fer en fusion, et dans les appareils servant à cet usage. Parsons, représenté par Lecanu. Brevet n° 104906, du 5 septembre.

Acier et fer. Perfectionnements dans sa fabrication et dans les fours employés. Henderson, représenté par Vinck. Brevet n° 105234, du 9 octobre.

Aciers et fers homogènes. Emploi de corps réducteurs et purificateurs dans les diverses méthodes de fabrication des aciers et fers homogènes. Garnier, boulevard Magenta, 35. Brevet n° 103751, du 5 juin.

Affinage et raffinage des métaux autres que le fer. Laveissière et fils, représentés par Saulter. Brevet n° 103453, du 13 mai.

Albâtre. Procédé pour le durcir et le teindre en toutes les couleurs. Socquet et Porret, rue Stephenson, 11, à Paris. Brevet n° 105970, du 9 octobre.

Alcali caustique. Perfectionnements dans la préparation des pains d'alcali caustique et dans les moyens de les envelopper ou recouvrir. Beugniet, représenté par Dujardin, à Lille (Nord). Brevet n° 103502, du 2 juin.

Alcool. Moyen de découvrir sa présence dans les liquides. Paul et Bourguignon, rue d'Alger, n° 9, à Montpellier (Hérault). Brevet n° 102076, du 21 février. Addition du 2 juin.

Alcool. Moyen de découvrir instantanément sa présence dans tout mélange liquide ou solide. Jacquemart, rue des Ecoles, n° 30, à Paris. Brevet n° 103091, du 18 avril.

Alcool. Mode de traitement préalable des graines avant saccharification, dans sa fabrication. Billet, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 105387, du 23 octobre.

Alcool. Procédé perfectionné pour la distillation des esprits ou liqueurs alcooliques, par lequel de l'alcool libre « alcool amylique » d'huile Tousel est produit par une seule distillation, comprenant aussi un appareil de distillation perfectionné. Brooks et Van Winkle, représentés par Guy. Brevet n° 106012, du 8 décembre.

Alcools et phlegmes d'industrie. Procédé pour leur amélioration. Roussan, représenté par Pezeyre, rue Eugène-Delacroix, 5, à Paris. Brevet n° 101811, du 10 janvier.

Alcools. Rectification, nettoyage préparatoire, expulsion des éthers par la ventilation ou par le vide. De Beaurepaire, à Grivesne (Somme). Brevet n° 101921, du 3 janvier. Additions du 14 février, du 1er avril, du 3 octobre.

Alcools. Procédé de rectification perfectionné des alcools devant entrer en consommation ou servant à fabriquer des boissons dites *cognac-bovine* et *vin-bovine*. Collingridge et Descourtis, rue Boursault, 61, à Paris. Brevet n° 103503, du 16 mai.

Alcools. Appareil destiné à l'essai des alcools pour déterminer la quantité de corps étrangers qui s'y trouvent mélangés. Bonjour, représenté par Guy. Brevet n° 103702, du 3 juin.

Alcools. Procédé de fabrication d'une manière méthodique et continue avec les vins ou les jus fermentés de toutes provenances, à l'aide d'appareils nouveaux ou perfectionnés disposés à cet effet. Piver, représenté par d'Aubréville. Brevet n° 104023, du 23 juin.

Algues marines. Procédés de préparation. Simonin, rue Mazenod, 23, à Lyon. Brevet n° 105969, du 23 décembre.

Alizarine et isopurpurine. Méthode de fabrication. Auerbach et Gessert, représentés par Desnos. Brevet n° 102979, du 13 avril.

Alliages de manganèse. Mode de préparation. Closson, rue de Laval, 25, à Paris. Brevet n° 102950, du 9 avril.

Alliages de manganèse et de cuivre. Application de ces alliages fabriqués industriellement. Letrange, représenté par Vinck. Brevet n° 105560, du 31 octobre.

Alliages métalliques. Perfectionnements dans leur fabrication. Parkes, représenté par Sautter. Brevet n° 106065, du 12 décembre.

Allumettes chimiques. Appareil destiné à la fabrication des pâtes chimiques en appliquant industriellement le sulfure de carbone comme dissolvant du phosphore. Mafat, rue du Rocher, 59, à Paris. Brevet n° 104149, du 8 juillet.

Ammoniaque. Procédé de fabrication. Lagrange, représenté par Curely, rue Le Peletier, 20, à Paris. Brevet n° 101833, du 10 janvier.

Ammoniaque. Sa production par la synthèse de ses éléments. Maxwellyte, représenté par Desnos. Brevet n° 106060, du 11 décembre.

Analyse des gaz. Appareil universel. Korwin de Pawlowski, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 104118, du 13 juin.

Anthracène. Procédé perfectionné d'oxydation de l'anthracène et perfectionnements dans la fabrication des teintures et autres matières colorantes qui en proviennent. Rumpff, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 104058, du 26 juin.

Appareil hydrothérapique à pression. Iverneau, représenté par Laroche, rue de Rivoli, 49. Brevet n° 104392, du 28 juillet. Addition du 30 octobre.

Appareil producteur automatique de gaz et particulièrement d'acide chlorhydrique. Delamare et Comp., route de Rouen, 38, à Elbeuf. Brevet n° 104202, du 31 juillet.

Appareil propre à la transfusion du sang. Collin et Comp., représentés par Vinck. Brevet n° 106206, du 31 décembre.

Appareils à souder. Perfectionnements. Sears, représenté par Meslin et Comp. Brevet n° 104354, du 22 juillet.

Appareils de combustion des charbons maigres, des anthracites, du coke, etc. Kuhlmann, à Lille (Nord). Brevet n° 105956, du 29 décembre.

Apprêt des étoffes dit *apparatine*. Gérard, rue Saint-André, 11, à Paris. Brevet n° 102200, du 16 février.

Apprêt du linge. Application de produits chimiques. Decoudun, représenté par Desnos. Brevet n° 105688, du 14 novembre.

Apprêt destiné aux chapeaux de paille, dit *parement-paille*. Torlotin, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 103697, du 28 mai.

Appareil à comprimer l'air et autres fluides élastiques. Ball, représenté par Autier. Brevet n° 106073, du 16 novembre.

Appareil désinfectant. Langston Jones, représenté par Bletry frères. Brevet n° 106190, du 23 décembre.

Appareil destiné au traitement des minerais de zinc. Laur, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 106191, du 26 décembre.

Ardoises chimiques transparentes. Admant, représenté par Hébré. Brevet n° 103468, du 15 mai.

B

Beurre. Système de fabrication du beurre. Dupont fils, à Frossay (Loire-Inférieure). Brevet n° 105550, du 24 novembre.

Beurre artificiel. Mode de fabrication à l'aide de suif et autres graisses. Diderishen, représenté par Vinck. Brevet n° 102685, du 21 mars.

Beurre factice. Sa fabrication. Lamarque fils, rue de Turenne, 100, à Paris. Brevet n° 106155, du 21 décembre.

Beurrine. Emploi de certains corps à la composition d'une graisse alimentaire dite *beurrine*, pouvant se conserver dans toutes les contrées méridionales et tropicales, et sous toutes les latitudes. Dordron, Villeron et Bézinge, représentés par Dubuisson, boulevard Voltaire, 74, à Paris. Brevet n° 102621, du 16 mars.

Bière. Procédé pour la clarification, la bonification et la conservation de la bière. Janin, rue Bruce, 12, à Alger. Brevet n° 102461, du 6 mars.

Bière. Appareil pour sa fabrication continue. Rahon, représenté par Dufréné. Brevet n° 103298, du 6 mai.

Bière. Fabrication et conservation. Resséjac, élisant domicile chez Jaibert, rue Richer, 42, à Paris. Brevet n° 103762, du 4 juin.

Bière. Extrait de bière et moyens de la fabriquer Evans, représenté par Vinck. Brevet n° 105237, du 16 octobre.

Bière. Application à la clarification des bières de la substance organique des os, dite *osséine*. Freydier-Dubreuil, représenté par Lambert, à Cassel (Nord). Brevet n° 105824, du 15 décembre.

Bière concentrée. Troster, représenté par Desnos. Brevet n° 103433, du 9 mai. Addition du 2 juillet.

Bitumes. Transformation et blanchiment des bitumes ozokérites ou autres. Alphandery, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 105907, du 2 décembre.

Blanc. Procédé de fabrication du blanc pour peinture dit *céruse-lithopone*. Le Ger, élisant domicile chez Thomas, boulevard de la Liberté, 80, à Lille (Nord). Brevet n° 101741, du 29 janvier. Addition du 29 mai.

Blanchiment et avivage des glaces métallisées. Lenoir, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 101834, du 10 janvier.

Blanchissage de linge. Traitement du carbonate de soude pour cet usage. Desnos. Brevet n° 106210, du 31 décembre.

Bois. Incombustibilité et imperméabilité des bois. Folacci, représenté par Desnos. Brevet n° 106080, du 16 décembre.

Boisson dite *de Behen*. Cabanes, rue Lalande, 13, à Bordeaux (Gironde). Brevet n° 103936, du 10 juillet.

Boisson tonique, hygiénique. Meneroux et Chemin, représentés par Armengaud jeune. Brevet n° 102103, du 4 février.

Boisson économique. Bière à froid. Brialle-Mory, à Tourcoing (Nord). Brevet n° 103965, du 13 juillet.

Boisson dite *vin de ménage* et vinaigre obtenu avec les résidus. Charles, représenté par Thirion. Brevet n° 105156, du 3 octobre.

Bougies, chandelles et autres luminaires. Perfectionnements apportés à leur fabrication. Molteni, représenté par Desnos. Brevet n° 102997, du 14 avril. Addition du 21 novembre.

Boules de gomme à la gomme. Souvignet, représenté par Bachelu. Brevet n° 103134, du 2 mai.

Boussole circulaire. Émile Duchemin, rue Clapeyron, 25. Brevet du 30 janvier, n° 101992. Additions des 10 et 18 avril, 16 septembre, 17 et 26 novembre, 26 décembre.

Boyaux. Appareil propre au traitement, en vases clos, des boyaux soumis à l'action de l'acide sulfureux liquide. Thibouville, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 105047, du 21 septembre.

Butyrine. Procédé et appareil pour produire, au moyen du lait, une substance alimentaire dite *butyrine*. Smith, représenté par Desnos. Brevet n° 102941, du 8 avril.

C

Café, dit *café des Indes*, tonique et économique. Maurel, rue Riguepels, 22, à Toulouse (Haute-Garonne). Brevet n° 103159, du 12 mai.

Carboazotine. Produit chimique propre à l'exploitation des mines et carrières, et à la destruction du Phylloxera. De Soulages et Cahuc, rue des Récollets, 12, à Toulouse (Haute-Garonne). Brevet n° 102976, du 22 avril.

Carbonates alcalins et alcalis caustiques. Transformation industrielle, par voie sèche, par la vapeur d'eau surchauffée. Juron et Imbert, représentés par Barrault, boulevard Saint-Martin, 17, Paris. Brevet n° 103092, du 18 avril.

Carbonisation continue des bois en vases clos, et modes d'extraction et de purification des composés chimiques qui en dérivent. Compagnie des pyroligneux (Société anonyme) représentée par Moreau, place Vendôme, 16, à Paris. Brevet n° 101829, du 13 janvier.

Carbonisation et soufrage par injection des allumettes en bois. Bordet, à Trelazé (Maine-et-Loire). Brevet n° 103800, du 27 juin.

Chandelles. Perfectionnements dans la fabrication. Bourgey et Comp., représentés par Desnos. Brevet n° 102915, du 4 avril.

Charbon animal. Perfectionnements dans le traitement pour décolorer les solutions saccharines. Crosfield, Barrow et Cook, représentés par Lecanu. Brevet n° 106016, du 8 décembre.

Chlorure de calcium. Procédés propres à le décomposer et utiliser. Freydier-Dubreul, représenté par Lambert, à Cassel (Nord). Brevet n° 105823, du 15 décembre.

Chlorures alcalins. Procédé de fabrication au moyen des sulfates. Sangnier, grande rue Notre-Dame, 22, à Abbeville (Somme). Brevet n° 105938, du 25 décembre.

Ciment. Fabrication et emploi de ciment préparé avec le plâtras et le carbonate de soude. Gaudin, rue de Vaugirard, 13, à Paris. Brevet n° 103806, du 8 juin.

Cirage rouge dit *cuir de Russie* pour les cuirs tannés. Carette, à Bussus (Somme). Brevet n° 104795, du 1er septembre.

Cirage français pour la chaussure et spatule adaptée aux boîtes. Montagne, rue Berault, 5, à Vincennes. Brevet n° 105900, du 18 décembre.

Cire pour meubles et parquets dite *cire viennoise*. Jouteau, rue de Berry, n° 16, à Châtellerault (Vienne). Brevet n° 103485, du 1er juin.

Collodion. Substance améliorée devant remplacer le collodion et autres émulsions employées en photo-

graphie. Kennett, représenté par Desnos. Brevet n° 102401, du 2 mars.

Coloration des verres et porcelaines. Application du verre soluble (silicate de potasse, etc.) combiné soit avec d'autres liquides, soit avec des sels solubles, soit avec des poudres de nature à colorer ou peindre les verres de toutes sortes et de toute nature, unis ou dépolis, ou émaillés, ou gravés, etc., ainsi que les porcelaines transparentes et toutes les applications à un usage quelconque des verres ou porcelaines traités par ce moyen. Mignot, boulevard Voltaire, 117. Brevet n° 104381, du 28 juillet.

Colorimètre pour les vins. Instrument propre à déterminer la richesse de matière colorante des vins. Prax, représenté par Fafeur, à Carcassonne (Aude). Brevet n° 104975.

Combustibles artificiels. Perfectionnements dans la fabrication et le traitement. Kingsford, représenté par Vinck. Brevet n° 106154, du 22 décembre.

Comestible dit *hors-d'œuvre parisien.* Jean Belville et Bignon, représentés par Le Blanc. Brevet n° 105789, du 12 novembre.

Composition dite *prophylactique* destinée au revêtement des coques de navires en fer, également applicable à d'autres usages. Burrell, représenté par Fontenelle. Brevet n° 106178, du 29 décembre.

Composition simili-pierre imitant le marbre pour pendules, garnitures de cheminées, etc. Tingry, représenté par Cartier, boulevard du Temple, 28, à Paris, Brevet n° 102180, du 10 février.

Conservation des fruits, légumes et autres comestibles. Peberay, rue Fondandège, 86, à Bordeaux. Brevet n° 105800, du 12 décembre.

Conservation des jaunes d'œufs. Procédé de Pollak, représenté par Vinck. Brevet n° 103661, du 23 mai.

Conservation des œufs. De Ferron, représenté par de Goascaradec, à Saint-Brieuc (Côtes-du-Nord). Brevet n° 102297, du 6 mars.

Conservation des œufs. Davis, représenté par Desnos. Brevet n° 104044, du 25 juin.

Conservation du lait. Perfectionnements dans le traitement du lait pour le conserver. Phibbs, représenté par Vinck. Brevet n° 102138, du 9 février.

Conservation du lait. Conserves lactées alimentaires. Bouyer, à Saint-Pierre-de-Fuzzac (Creuse). Brevet n° 102519, du 25 février.

Conservation du vin, de la viande, etc., et autres substances d'origine animale ou végétale. Bert, rue Guy-de-la-Brosse, 9, à Paris. Brevet n° 102253, du 18 février.

Conservation des matières organiques comestibles. Danet et Feuillant, rue de Rome, 10. Brevet n° 102487, du 6 mars.

Conservation des substances animales et végétales. Gabor Naphegyi, représenté par Meslin et Comp. Brevet n° 102534, du 9 mars.

Conservation du houblon. Procédé de Breithaupe, représenté par Thirion. Brevet n° 103668, du 29 mai.

Conservation de la viande fraîche de bœuf, mouton, veau et agneau. Alciatore, rue des Ferrats, 20, à Marseille. Brevet n° 103930, du 8 juillet.

Conservation de la viande et des matières organiques. Tellier, représenté par Cassé, rue de l'Ecluse, n° 7, à Paris. Brevet n° 104357, du 25 juillet.

Conservation des viandes alimentaires crues dans un parfait état de fraîcheur. Herren, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 105030, du 18 septembre.

Conservation des substances alimentaires à l'état naturel. Gorges, représenté par Desnos. Brevet n° 105657, du 12 novembre.

Conservation des liquides. Mèches soufrées, aromatisées à l'esprit-de-vin. Stevan, représenté par Thibaud, rue Crébillon, 8, à Nantes. Brevet n° 106000, du 30 décembre.

Conservation des bois. Procédé Péreire, représenté par Vinck. Brevet n° 103622, du 23 mai. Addition du 7 juillet.

Conservation des bois. Application du chlorure de sodium et aussi contre la destruction des insectes et cryptogames. Richard (E.-D.), chez Castillon, quai de Bacalan, 14, à Bordeaux. Brevet n° 104352, du 8 août.

Conservation des bois et spécialement des traverses de chemins de fer et des poteaux télégraphiques. Paulet, rue Saint-Ambroise, 19, à Paris. Brevet n° 105141, du 5 septembre.

Conservation des bois par injection. Rogé, Poret, Baffoy et Dupré, représentés par Desnos. Brevet n° 105181, du 2 octobre.

Conservation des poissons. Procédé de traitement pour l'alimentation. Honck, représenté par Vinck. Brevet n° 106188, du 24 décembre.

Conservation. Teinture et compression du bois. Procédés et appareils. Samuel, représenté par Desnos. Brevet n° 103556, du 18 mai.

Corps gras et huiles. Procédé applicable à leur traitement. Thomas Anquetil, rue Lecouteux, 17, aux Lilas (Seine). Brevet n° 103596, du 21 mai.

Corps gras. Leur clarification et leur transformation totale en beurres au moyen du mouvement imprimé aux graisses rendues neutres, dans des courants gazeux, et la saturation par les sublimés de carbone et d'azote. Rehm, représenté par Thouet, rue Croix-Nivert, 190. Brevet n° 104026, du 24 juin.

Couleur. Composition d'une couleur. Rahtjen, représenté par Blétry frères. Brevet n° 101976, du 26 janvier.

Couleurs. Substitution aux couleurs habituellement employées dans la peinture sur porcelaine, faïence ou verre, de couleurs vitrifiables, sans odeur, à l'eau. Dumas, représenté par Algrain, cité Gailiard, 6, à Paris. Brevet n° 105753, du 20 novembre.

Couleurs d'aniline pour la teinture et l'impression. Perfectionnements dans leur production. Pinkney, représenté par Vinck. Brevet n° 102050, du 2 février.

Couleurs dérivées de l'aniline. Production et application d'une série de couleurs dérivées de l'aniline, et, en général, de tous les alcaloïdes analogues naturels ou artificiels. Grawitz, boulevard Henry IV, n° 1, à Paris. Brevet n° 105554, du 3 novembre. — Du même auteur, pour la production et l'application à la teinture des matières textiles d'une série de couleurs noires ou voisines du noir dérivées de l'aniline. Brevet n° 105554, du 3 novembre.

Crin végétal. Procédé chimique et mécanique appliqué à la fabrication du crin végétal sous-marin et autres. Elimination, frisage et teinture. Cristin, rue de Rome, 2, à Marseille. Brevet n° 105652, du 3 octobre.

Cuirs. Reconstitution de cuirs nouveaux à l'aide de débris de cuirs et de peaux. Portalés-Salle, boulevard du viaduc, à Nîmes (Gard). Brevet n° 101714, du 22 janvier.

Cuir. Composition chimique dite *générateur du cuir*, ayant la propriété d'imperméabiliser le cuir, de l'assouplir et de le colorer. Pey, à Saint-Jean-de-Maurienne (Savoie). Brevet n° 102834, du 17 mars.

Cuir. Méthode ou procédé perfectionné pour la manufacture ou fabrication du cuir, et pour blanchir, teindre et ternir le cuir. Neville, représenté par Hutchings, r. Caumartin, 54. Brevet n° 102439, du 4 mars.

Cuirs imperméables. Composé destiné à rendre toutes les espèces de cuirs imperméables et inaltérables, en leur conservant toute leur rigidité. Lemée, passage Dupont, 4, à Rouen. Brevet n° 104843, du 27 septembre.

Cuirs imperméables. Perfectionnements dans la manière de les rendre imperméables et d'en améliorer la qualité. Goolden, représenté par Meslin et Comp. Brevet n° 105097, du 30 septembre.

Cuivrage de divers articles fabriqués en tôle de fer et en feuilles de zinc, etc. Candelier, représenté par Leblanc. Brevet n° 105713, du 19 novembre.

D

Décortication chimique des céréales sans réduction en farine. Sezille, représenté par Blétry frères. Brevet n° 104191, du 11 juillet.

Décrustation des chaudières à vapeur. Composition dite *désincrustant minéral*. Benker, représenté par Desnos. Brevet n° 103078, du 20 avril.

Déjeuner économique ou chicorée concentrée mélangée au café des Iles. Frequin (Charles), représenté par Cantrelle, rue Saint-Antoine, 170, à Paris. Brevet n° 105884, du 2 décembre.

Désinfectant et antifermentescible chimique. Perret, rue des Blancs-Manteaux, n° 19, à Paris. Brevet n° 102048, du 31 janvier.

Désinfecteur dit *pâte odorivore*. Egasse, rue des Parisiens, 6, à Asnières (Seine). Brevet n° 103646, du 27 mai.

Désinfection des matières fécales et de tous les détritus provenant des grandes agglomérations, et leur transformation économique et sans déperdition des principes fertilisants en engrais à bon marché. Vergnette de la Motte, rue Fontaine, 5, à Dijon (Côte-d'Or). Brevet n° 102479, du 16 mars.

Désinfection de l'huile de foie de morue et autres produits. Procédés de Le Boydre, représenté par Digeon, rue de Marseille, 13. Brevet n° 103286, du 6 mars.

Désinfection. Produit de désinfection absolue de corps ou matières putrides, et de conservation de corps ou de matières altérées ou pouvant s'altérer. Gasquet, représenté par Bonhomme, impasse Blancheux, n° 1, à Draguignan (Var). Brevet n° 104801, du 23 septembre.

Désinfection. Procédés et appareils de désinfection complète et instantanée applicables dans tous les cas où l'on trouve des émanations de matières organiques en état de décomposition. Zbyszewski et Comp., représentés par Desnos. Brevet n° 105576, du 31 octobre.

Désinfection des matières fécales et leur conversion en engrais. Bonnefin, élisant domicile chez Alphin et Comp., rue Paradis Poisonnière, 41, à Paris. Brevet n° 105611, du 23 septembre.

Dessiccation et conservation à l'état sec des substances organiques, végétales et animales. Combinaisons de moyens connus. Delrieu, Pernoud et Comp., représentés par Feuillat. Brevet n° 103837, du 20 juin.

Destructeur (le) du Phylloxera. Puyau, à Magny-en-Vexin (Seine-et-Oise). Brevet n° 101781, du 4 février.

Destruction du Phylloxera par le dégagement des gaz délétères développés dans des vases en poterie ou en métal dans l'intérieur du sol. Boyé, à Saint-André-de-Sangonis (Hérault). Brevet n° 102086, du 20 février.

Destruction du Phylloxera et de tous les insectes par la poudre insecticide engrais. Guérin et Majolier, à Château-Fadaise, à Nîmes (Gard). Brevet n° 102301, du 3 mars.

Destruction du Phylloxera et autres insectes parasites de la vigne. Crebely, à Moulin-Rouge, près Lavans-les-Dôle (Jura). Brevet n° 102455, du 17 mars.

Destruction du Phylloxera. Composition par Coursant, cours Saint-Jean, n° 81, à Bordeaux (Gironde). Brevet n° 102526, du 23 mars.

Destruction du Phylloxera. Regnauld, rue Notre-Dame-de-Lorette, n° 45. Brevet n° 102907, du 4 avril.

Destruction du Phylloxera et autres insectes. Emploi simultané de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique comme moyen de destruction des animaux et insectes nuisibles qui vivent souterrainement aux dépens des plantes et spécialement de la vigne. Rohart fils, représenté par Passé, rue Nollet, 12, à Paris. Brevet du 17 avril, n° 103133. Addition du 21 mars au brevet précédent, n° 101319.

Destruction du Phylloxera, ainsi que celle de tous autres parasites (champignons) nuisibles à l'agriculture. Jobard, à Meursault (Côte-d'Or). Emploi de l'air chaud ou chauffé pour leur destruction. Brevet n° 103153, du 4 avril.

Destruction du Phylloxera. Poudre à le combattre. Crebessac, route d'Espagne, 131, à Bordeaux. Brevet n° 103115, du 2 mai.

Destruction du Phylloxera par l'emploi de l'eau de mer. Michaud, représenté par Blétry frères. Brevet n° 103334, du 6 mai.

Destruction du Phylloxera. Appareil destiné à la production sur place du gaz hydrogène sulfuré pour sa destruction. Bazin, représenté par Blétry frères, etc. Brevet n° 103599, du 22 mai. Addition du 11 septembre.

Destruction du Phylloxera. Application de l'électricité à la guérison de la vigne, etc., par le même. Brevet n° 103240, du 1er mai.

Destruction du Phylloxera et des insectes nuisibles par l'insufflation dans le sol d'air empoisonné par son passage au travers du phosphure de calcium ou de divers carbures d'hydrogène. Rohart, rue Legendre, n° 55. Brevet n° 103857, du 11 juin.

Destruction du Phylloxera. Procédé de M. le comte de Narcillac, rue de l'Université, 101, à Paris. Brevet n° 103916, du 18 juin.

Destruction du Phylloxera et autres parasites de la vigne. Société anonyme des mines et usines de Sambre-et-Meuse, représentée par Couriot, rue Vieille-du-Temple, 30, à Paris. Brevet n° 103991, du 20 juin.

Destruction du Phylloxera. Application aux vignes de substances propres à sa destruction. Sauvage, rue de Rouen, n° 26, à Elbeuf. Brevet n° 104059, du 18 juillet.

Destruction et éloignement des insectes en général, notamment du Phylloxera et du gribouri, attaquant la vigne et autres végétaux. Haunet, rue Charuel, 2, à Epernay (Marne). Brevet n° 104077, du 27 juillet.

Destruction du Phylloxera au moyen de vases poreux irrigateurs. Durand de Monestrol, rue Saint-Denis, n° 3, à Toulouse. Brevet n° 102296, du 5 mars. Addition du 14 juillet.

Destruction du Phylloxera et autres insectes qui attaquent la vigne, par le produit dit *panacée viticole et horticole*. Ripoll, à Perpignan (Pyrénées-Orientales). Brevet n° 103954, du 2 juillet.

Destruction du Phylloxera. Nouveau système. Robe t de Massy, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 104321, du 20 juillet.

Destruction du Phylloxera et autres maladies de la vigne. Traitement interne par un liquide. Mizermon, rue des Carmélites, à Narbonne (Aude). Brevet n° 104348, du 13 août.

Destruction du Phylloxera et autres insectes qui ravagent la vigne. Traitement externe. Mizermon, même adresse. Brevet n° 104349, du 13 août.

Destruction des insectes et du Phylloxera. Rohart, rue Legendre, n° 55, à Paris. Brevet n° 105078, du 24 septembre. Addition du 10 novembre.

Destruction du Phylloxera et de l'oïdium. Fougerat, à Montguyon (Charente-Inférieure). Brevet n° 105126, du 17 septembre.

Destruction du Phylloxera et de tous les insectes nuisibles. Cauzique, rue Lemercier, n° 85, à Paris. Brevet n° 105154, du 30 septembre.

Destruction de toutes espèces d'insectes, vermines, teignes, reptiles, rongeurs, champignons et parasites quelconques, nuisibles à l'agriculture. Jobard, à Meursault (Côte-d'Or). Brevet n° 105529, du 21 novembre.

Destruction du Phylloxera. Procédé d'extermination. Senjavine, représenté par Sautter. Brevet n° 105739, du 19 novembre.

Destruction du Phylloxera. Poudre antiputride et insecticide destinée surtout à la destruction du Phylloxera. Vigneau et Lamothe, quai de la Monnaie, n° 17, à Bordeaux. Brevet n° 105772, du 5 décembre.

Destruction du Phylloxera. Application du goudron animal. Sa destruction et comme moyen d'engrais. Debruge, dit *Lebaillif*, place des Vosges, n° 11. Brevet n° 105916, du 3 décembre.

Destruction du Phylloxera. Liquides insecticides provenant de la distillation de la houille, dits *insecticides engrais*, et leur mode d'emploi. Vicat, représenté par Blétry frères. Brevet n° 102414, du 28 février, et addition du 6 novembre.

Destruction du Phylloxera. Zollinger-Alder, rue du Faubourg Montmartre, n° 33. Brevet n° 106038, du 1er septembre.

Destruction de tous les insectes nuisibles par la fabrication sur les lieux d'emploi de tous les gaz, vapeurs ou liquides délétères, en vue d'obtenir cette destruction. Paillard, représenté par Autier. Brevet n° 104520, du 5 août. Addition du 25 août.

Destruction du Phylloxera, de l'oïdium, des pucerons, et de toutes les maladies des plantes causées par les insectes, par un produit dit *chloro-ferrugineux ioduré*. Bertrand et fils, représentés par Guy. Brevet n° 104920, du 10 septembre.

Destruction du Phylloxera. Procédé de préservation de la vigne et des plantes contre les insectes nuisibles. Portier, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 104974, du 11 septembre.

Destruction des insectes par la poudre Gachet, rue Saint-Alexandre, n° 12, à Lyon. Brevet n° 104832, du 16 septembre.

Destruction du Phylloxera. Procédé pour guérir la vigne du Phylloxera et les arbres et les plantes de toutes sortes d'insectes. Roustaut et Gaz, à Alais (Gard). Brevet n° 101912, du 12 février.

Destruction du Phylloxera. Procédés pour guérir les vignes du Phylloxera. Moreau, place Duburg, n° 1, à Bordeaux. Brevet n° 101941, du 19 janvier.

Destruction du Phylloxera. Poudre pour le détruire et tous les autres insectes nuisibles. Petit et Comp., représentés par Armengaud jeune. Brevet n° 104971, du 12 septembre.

Dilution antiatramentaire pour enlever les taches d'encre. Sauvignat, représenté par Bachelu. Brevet n° 102244, du 26 février.

Distillation des huiles minérales et des essences, et concentration de la glycérine dans le vide. Lugand et Pommier, rue Sainte, n° 31, à Marseille. Brevet n° 102992, du 24 avril.

Distillation de diverses matières. Application du calorique perdu dans la distillation de diverses matières telles que bois, matières animales sèches, et particulièrement pour la distillation et évaporation des urines, eaux ammoniacales, eaux d'égout, etc. Bellou, à Nîmes (Gard). Brevet n° 103308, du 22 mai.

Distillation dans le vide des fleurs, feuilles, racines, graines et autres matières, pour obtenir des essences, parfums et teintures. Harris, représenté par Fontenelle, Brevet n° 103844, du 11 juin.

Distillation des grains et production d'engrais qui en est la conséquence. Faucheux, représenté par Richenet, rue Servandoni, n° 2. Deux brevets pris séparément, le 19 septembre, sous les nos 105027 et 105028.

E

Eau dite *Eau d'argilos* destinée au nettoyage de tous les métaux et spécialement des cuivres, fers et aciers de toute nature. Souarn, rue du Colisée, 31, à Paris. Brevet n° 103103, du 18 avril.

Eau de mer. Procédé de conservation et de purification et son application industrielle à la fabrication du pain, des biscuits, sirops, etc. Lisle, rue Chevalier, 5, à Bordeaux. Brevet n° 103289, du 19 mai.

Eau à détruire les punaises, dite *Eau Philippe et Comp.* Philippe et Baudichon, rue de Reuilly, 67. Brevet n° 103659, du 26 mai.

Eau infaillible contre les punaises. Veuve Bailly, représentée par Vidal et Borel, à Avignon. Brevet n° 103435, du 22 mai.

Eau de Javel. Sa fabrication à la vapeur. Cadet, rue d'Enfer, 24. Brevet n° 105352, du 19 octobre.

Eau vivifiante. Liquide ayant la propriété de remettre à neuf les vêtements sales et usés. Blanchet, à Malaucine (Vaucluse). Brevet n° 101758, du 15 février.

Eaux d'égouts. Perfectionnements dans la précipitation de ces eaux et autres eaux sales et dans le traitement des précipités. White, représenté par Sautter. Brevet n° 103563, du 19 mai.

Eaux de vidanges des fabriques; par exemple, brasseries, distilleries, etc. Perfectionnements apportés dans la méthode de purification et clarification de ces eaux. Bérenger et Stuigl, représentés par Lecanu. Brevet n° 105416, du 26 octobre.

Eaux. Déchaulateur continu des eaux pour leur emploi industriel et économique. Henry, représenté par Bletry frères. Brevet n° 105988, du 4 décembre.

Eaux gazeuzes. Perfectionnement dans les appareils. Mondollot fils, rue du Château-d'Eau, 72. Brevet n° 106159, du 23 décembre.

Eaux minérales. Procédé pour leur transport dans des vases en fer. Mouline, élisant domicile chez Martinent, rue de Lyon, 30, à Lyon. Brevet n° 106128, du 24 décembre.

Eaux vannes. Perfectionnements dans leur traitement afin d'en extraire les produits fertilisants et appareils servant à cet usage. Harding et Johnson, représentés par Le Canu. Brevet n° 106055, du 10 décembre.

Eaux vannes. Nouveaux traitements. Forgeois et Comp., à Arcueil (Seine). Brevet n° 103946, du 19 juin.

Ebullioscopes ou instruments à mesurer la richesse alcoolique des liquides. Malligaud et Brossard-Vidal, représentés par Desnos. Brevet n° 102271, du 18 février, et autre brevet de perfectionnement du 30 mars, sous le n° 102341.

Éclairage perfectionné. Morse, représenté par Fontenelle. Brevet n° 106224, du 31 décembre.

Encaustique des armes, des métaux, des vernis, etc. Chevalier (les sieurs), représentés par Rabilloud, rue de Sèze, n° 42, à Lyon. Brevet n° 101760, du 23 janvier.

Encaustique pour buffleteries, gibernes, etc. Vigneron, rue Saint-Georges, 41, à Nancy. Brevet n° 104094, du 2 juillet.

Encre au tampon. Composition colorante de nuances diverses, dite *encre astéatine*, pour les usages typographiques ou autographiques. Cré, représenté par Feuillat. Brevet n° 103376, du 28 mai.

Encre blanche. Ne tachant pas et pouvant être utliisée sur un papier spécial préparé pour le recevoir. Ballande, rue Jean-Goujon, n° 2. Brevet n° 104329, du 24 juillet.

Encre d'impression. Fabrication d'une encre pouvant fournir des copies comme l'encre à copier ordinaire. Mac-Ilvaine, représenté par d'Aubreville. Brevet n° 102901, du 3 avril.

Encre indélébile pour l'impression. Roman, représenté par Desnos. Brevet n° 102341, du 25 février.

Encre indélébile. Procédé de préparation. Gaffard, à Aurillac (Cantal). Brevet n° 103352, du 23 avril.

Encre orientale, ou enduit métallique pâteux ou sec. Delidon, à Saint-Gilles-sur-Vic (Vendée). Brevet n° 105291, du 27 octobre.

Encre soluble (pastilles), en toutes nuances. Richeux et Gonthier-Dreyfus, représentés par Hebré. Brevet n° 102836, du 31 mars.

Encres. Application de la safranine aux encres, spécialement pour la réglure et la reliure. Metra, place des Vosges, 17, Paris. Brevet n° 105174, du 5 octobre.

Encres de sûreté. Voyez *Tannate de gélatine*.

Enduit contre l'humidité. De Perre, représenté par Bonneville. Brevet n° 101944, du 22 janvier.

Enduit dit inaltérable, ayant pour objet la conservation des bois, des métaux, des tissus et des cordages. Des Pomeys, hôtel du Vatican, place Saint-Sulpice, à Paris. Brevet n° 104237, du 15 juillet.

Enduits et composés pour tissus, papiers, textiles en général et produits nouveaux ou perfectionnés résultant du moulage desdits enduits. Bell, représenté par Desnos. Brevet n° 104101, du 3 juillet.

Engrais antiphylloxérique. Sensfelder, représenté par Blétry frères. Brevet n° 105013, du 14 septembre.

Engrais artificiels. Perfectionnements dans le traitement des matières animales de rebut, dans le but de produire des substances fertilisantes ou engrais artificiels. Crookes, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 105158, du 2 octobre.

Engrais chimique agricole. Monbrun, rue de Turenne, n° 62, à Paris. Brevet 105105, du 30 septembre.

Engrais composé contre le Phylloxera et les insectes, dit *engrais insecticide-Weit*. Massard-Weit, rue du Faubourg-Poissonnière, 39. Brevet n° 105364 du 19 octobre.

Engrais de sang. Procédé de fabrication. Myerson, représenté par Faugé. Brevet n° 106062, du 14 décembre.

Engrais détruisant le Phylloxera ou *picro-guano*. Genest, représenté par Bachelu. Brevet n° 104241, du 4 août.

Engrais économique. Wautier, représenté par Veyrat, r. Lafayette, 83 bis. Brevet n° 102713, du 19 mars.

Engrais et tourteaux animalisés. Fabrication par Salmon, rue de Bernis, n° 3, à Nîmes (Gard). Brevet n° 104222, du 29 juillet.

Engrais insecticide, antiphylloxérique. Lecherpin, boulevard de Strasbourg (grand Hôtel de Strasbourg). Brevet n° 102005, du 28 janvier.

Engrais insecticide. Dudouy, représenté par Desnos. Brevet 102591, du 14 mars.

Engrais insecticide. Dupland, cours Saint-Jean, 188, à Bordeaux. Brevet n° 102532, du 23 mars.

Engrais insecticide, provenant de la distillation de la houille, et leur mode d'emploi. Vicat, représenté par Bletry frères. Brevet n° 102414, du 28 février.

Engrais nitrogène. Procédé de fabrication d'engrais économiques à titre constant en azote, potasse et acide phosphorique. Hennebulte et de Vaurial, représentés par Vinck. Brevet n° 101799, du 10 janvier. Addition du 2 juin.

Engrais nouveau. Pozeyro, représenté par Desnos. Brevet du 8 juin, n° 103819.

Engrais minéral, insecticide, désinfectant et comme ciment. Emploi à cet usage du schiste bitumineux du lias pulvérisé, cuit ou non cuit. De Belenet, à Vesoul (Haute-Saône). Brevet n° 103338, du 23 mai.

Engrais propre à garantir ou débarrasser la vigne du Phylloxera et à la nourrir. Chabaud, représenté par Bardin, avenue des Amandiers, n° 11, à Paris. Brevet n° 102653, du 18 mars.

Engrais spécial pour la vigne, dit *engrais insecticide fertilisateur*. Serigne, avenue de la Gare, à Perpignan. Brevet n° 105967, du 19 août.

Epaillage chimique des draps, tissus de laine, laines, etc. Perfectionnements importants. Beer, représenté par Chaudet, rue Saint-Julien, 119, à Rouen. Brevet du 23 février, n° 102223. Addition du 31 décembre par Delamare fils et Comp.

Epaillage chimique de toute espèce de laine brute avant les opérations de la filature. Raulin, élisant domicile à Pont-Gisquet, près Alais (Gard). Brevet n° 102676, du 4 avril.

Epaillage chimique des tissus de laine neufs. Raulin, rue Gay-Lussac, 47, Paris. Brevet n° 103624, du 23 mai.

Epaillage chimique des draps et de tous les tissus composés de matières animales. Perfectionnements par Delamare et Comp., route de Rouen, 38, à Elbeuf. Brevet n° 104203, du 31 juillet.

Epaillage chimique et appareil pour toute espèce de laine. Raulin, élisant domicile chez Magnan, à Missy-lès-Pierrepont (Aisne). Brevet n° 104812, du 21 septembre.

Epaillage chimique pour toute espèce de laine par l'acide chlorhydrique gazeux et à froid. Raulin, élisant domicile chez son père, à Belair, commune de Charleville (Ardennes). Brevet n° 104847, du 28 septembre.

Epuration des terres magnésiennes sur les lieux d'extraction. Corr, rue Lemercier, n° 85. Brevet n° 103405, du 11 mai.

Epuration des huiles par l'air. Application du chauffage par la vapeur. Dubrulle, rue Princesse, n° 6, à Lille (Nord). Brevet n° 103054, du 2 mai.

Essence de goudron minéral et autre. Procédé perfectionné pour l'extraire du goudron minéral et des matières résineuses, ainsi que l'alcool, de toutes les matières pouvant en produire. Mennesson-Lebon, à Juzennecourt (Haute-Marne). Brevet n° 103817, du 20 juin.

Essence minérale. Son application à la production des tons mats et brunis, dits *mats et brunis inimitables*.

Bourdel et Marthoud, rue de l'Annonciation, nº 28. Brevet nº 106177, du 26 décembre.

Etoffes. Mode d'impression mécanique à plusieurs couleurs sur les étoffes, et application de la machine à imprimer les étoffes, à l'obtention de ce mode d'impression. Trapadoux frères et Cadgène, rue Griffon, nº 17, à Lyon. Brevet nº 106136, du 15 décembre.

Evaporation des liquides. Perfectionnements apportés dans l'évaporation des liquides par les dispositions et l'application d'un distributeur mobile d'air froid ou chaud, dans les liquides à évaporer ou soumis à une concentration sous la pression atmosphérique. Pommeraye et Pinelle, avenue et place Launay, nº 2, à Nantes. Brevet nº 105963, du 28 décembre.

Evaporation et concentration. Perfectionnements apportés au mode d'évaporation et de concentration des solutions de soude et de potasse caustiques ou de leurs sels, et des liqueurs provenant de la fabrication de l'acide oxalique ou des substances gélatineuses, etc. Dale (les sieurs) représentés par Dumas, boulevard Poisonnière, 95, Paris. Brevet nº 102890, du 2 avril.

F

Fabrication et séparation de certains produits mélangés de goudron et de houille. Perfectionnements de Lowe et Gill, représentés par Armengaud aîné. Brevet nº 104380, du 25 juillet.

Fécule de pommes de terre. Perfectionnements dans sa fabrication. Chauvet, représenté par Thirion. Brevet nº 105976, du 5 décembre.

Fer. Perfectionnements dans sa fabrication et dans les appareils employés. Warner, représenté par Desnos. Brevet nº 105081 du 23 septembre.

Fer. Perfectionnements dans la fusion ou extraction du fer, cuivre et autres métaux de leurs minerais. Stone, représenté par Le Canu. Brevet nº 105212, du 6 octobre.

Fer. Perfectionnements dans le fondage du fer et d'autres minerais. Hart, représenté par Meslin et Comp. Brevet nº 103356, du 8 mai.

Fer-blanc. Extraction de l'étain de tous les composés dans lesquels il entre à l'état métallique, et plus particulièrement des rognures de fer-blanc. Laroque, rue de Lyon, nº 9, à Paris. Brevet nº 105361, du 20 octobre.

Fer-blanc. Perfectionnements dans le mode d'utiliser les rognures et autres rebuts de fer-blanc. Mennons, représenté par Fontenelle. Brevet nº 105467, du 27 octobre.

Fils et tissus végétaux. Moyens propres à les rendre imputrescibles et imperméables, et machine à enduire. Hostelart, représenté par Scrive, rue du Lombard, nº 3, à Fives (Nord). Brevet nº 102065, du 13 février.

Filtrage et purification des eaux pour usages domestiques et industriels. Appareil spécial. Ferey, représenté par Desnos. Brevet nº 102031, du 2 février. Addition du 13 mai.

Filtre antiputride. Zalozeski et Rouher, cours Belzunce, nº 47, à Marseille. Brevet nº 104228, du 5 août.

Filtreuse propre à faire le café au lait et le café noir. Schlosser, rue Montmartre, nº 17, à Paris. Brevet nº 106070, du 10 décembre.

Fleurs et feuilles artificielles. Leur fabrication. Lachanel, représenté par Gosset, rue Notre-Dame-de-Nazareth, 56, à Paris. Brevet nº 102133, du 31 janvier. Addition du 28 février.

Fleurs artificielles. Perfectionnements. Person, représenté par Desnos. Brevet nº 104351, du 24 juillet. Addition du 11 septembre.

Fonte lisse et brillante. Sa fabrication avec 80 pour 100 d'économie. Collignon, à Liancourt-sous-Clermont (Oise). Brevet nº 103345, du 26 mai.

Fonte malléable. Mode de fabrication. Meunier, représenté par Casalonga. Brevet nº 106094, du 16 décembre.

Fourneaux pour produits chimiques et métallurgiques, pour la fabrication du gaz et pour les générateurs à vapeur. Howatson, représenté par Armengaud jeune. Brevet nº 106120, du 19 décembre.

Fours à évaporer et à incinérer les lessives alcalines, les mélasses, les vinasses. Perfectionnements apportés à ces fours et aux autres fours analogues, dans le but d'assurer la fumivorité et surtout la destruction complète des gaz odorants et insalubres. Rabot, rue de la Paroisse, nº 33, à Versailles (Seine-et-Oise). Brevet nº 101715, du 19 janvier.

Froid. Production artificielle et économique du froid, sans le secours de la glace, de l'air comprimé ni d'aucun agent chimique. Faure, à Châlons-sur-Marne (Marne). Brevet nº 103508, du 8 juin.

Froid. Perfectionnements apportés aux appareils à produire le froid. Mignon et Rouard, rue Oberkampf, nºs 149 et 151. Brevet nº 103818, du 8 juin. Addition du 31 décembre.

Fromages de Roquefort. Procédé de fabrication. Coupiac, représenté par Hébré. Brevet nº 103214, du 30 avril. Addition du 21 mai.

Fruit du platane. Son emploi industriel. Callibureès, représenté par Bernard, rue des Ecoles, nº 40. Brevet nº 104795, du 1er septembre.

Fumivore insecticide, pour la destruction des hannetons, pucerons, etc. Cuvilier, rue Saint-Bernard, nº 15, à Paris. Brevet nº 103314, du 6 mai.

G

Galvanoplastie. Procédé applicable aux objets en matières non conductrices de l'électricité, telles que verre, porcelaine, etc. Hansen, représenté par Desnos. Brevet nº 104999, du 15 septembre.

Garance. Procédé d'extraction directe et économique de la matière colorante, contenue dans la racine de garance, par dissolution dans une huile minérale. Leenhardt et Guison, rue Fougate, nº 2, à Marseille. Brevet nº 103615, du 9 juin.

Garance. Produit qui en dérive, dit *rubi-alizarine*. Palun, à Avignon (Vaucluse). Brevet nº 103499, du 5 juin.

Gaz oxyde de carbone. Application de ce gaz à diverses industries. Derrien, rue Harrouis, nº 10, à Nantes (Loire-Inférieure). Brevet nº 101662, du 10 janvier.

Gaz ou vapeurs. Procédé permettant d'obtenir l'élimination des principes solubles contenus dans les gaz ou vapeurs, en faisant réagir les liquides dissolvants mis en suspension sous forme globulaire. Pelouze, rue Saint-Lazare, nº 55, à Paris. Brevet nº 101808, du 8 janvier.

Gaz combustible, dit *gaz universel*. Perfectionnements dans la préparation des matières et dans la disposition des appareils servant à produire ce gaz. Haas et Folliot, représentés par Dufréné. Brevet nº 102036, du 31 janvier. Addition du 3 juin.

Gaz d'éclairage. Système de fabrication économique. Société de commission, de consignation et de transports, représentée par Lebeuf, rue Auber, 12, à Paris. Brevet nº 104254, du 16 juillet.

Gaz riche d'éclairage et de chauffage. Fabrication in-

dustrielle par la naphtaline et ses congénères. Société universelle de fabrication de produits propres à l'éclairage et au chauffage, représentée par Desnos. Brevet n° 104385, du 29 juin. Addition du 21 novembre.

Gaz de l'éclairage. Perfectionnements apportés à la fabrication. Bray-Aitchison, Davison et Reilly, représentés par Le Canu. Brevet n° 104268, du 16 juillet.

Gaz d'éclairage et coke. Perfectionnements dans la fabrication. Bennett, représenté par Desnos. Brevet n° 105546, du 3 novembre.

Gelée de dattes. Produit industriel. Cottelloni, représenté par Casalonga. Brevet n° 103048, du 18 avril.

Gelée d'huile de foie de morue. Aliment composé de beurre de cacao et d'huile de foie de morue. Ernoul, à Saint-Malo (Ille-et-Vilaine). Brevet n° 105523, du 23 novembre. Addition du 30 décembre.

Glace. Perfectionnements dans sa production et dans les appareils employés. West, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 103963, du 1er juin.

Glace. Perfectionnements dans les procédés de fabrication et dans les appareils servant à cet usage. Beath, représenté par Leblanc. Brevet n° 106139, du 23 décembre.

Glycérine. Son application à la lubrification des machines en général. Berchon des Essarts, représenté par Vinck. Brevet n° 101987, du 29 janvier.

Godet destiné à garantir les arbres fruitiers des fourmis et autres insectes grimpants. Cuvilier, rue Saint-Bernard, n° 15, à Paris. Brevet n° 103313, du 6 mai.

Graisses. Appareils et procédés pour la transformation des matières grasses en acides gras. Droux, rue Laffitte, n° 6, à Paris. Brevet n° 102192, du 12 février.

Graisses, huiles et alcools. Machine à les parfumer avec des fleurs à l'aide de l'air. Maubert père et fils, rue de l'Oratoire, à Grasse (Alpes-Maritimes). Brevet n° 102406, du 13 mars.

Graisse, suif et huile. Traitement perfectionné pour leur extraction des matières grasses et huileuses d'animaux et de poissons, et appareils employés à cet effet. Featherstonhaugh, représenté par Vinck. Brevet n° 102957, du 4 avril.

Graisses. Procédé pour le traitement des corps gras, ayant rapport aux produits alimentaires, et principalement pour la fabrication d'un *simili-beurre*. Chevalier, rue Bergère, n° 3, à Paris. Brevet n° 103738, du 3 juin. Addition du 21 novembre.

Grillage des pyrites. Perfectionnements apportés. Compagnie des manufactures de Saint-Gobain, etc., représentée par Armengaud aîné. Brevet n° 104138, du 4 juillet.

Graisses. Traitement des suifs, des graisses et des substances oléagineuses en général, pour les usages industriels et pour l'alimentation, entre autres pour la graisse alimentaire dite *butyrine*. Ferry, rue de Turin, à Paris, n° 27. Brevet n° 105458, du 27 octobre.

Graisses et matières résineuses. Perfectionnements dans les méthodes et moyens pour les extraire des matières textiles, animales ou végétales, ainsi que d'autres substances. Scaife, représenté par Lecanu. Brevet n° 105372, du 15 octobre.

Graisse. Matière grasse économique composée, servant aux garnitures de toutes espèces de machines à vapeur fixes ou mobiles. Latit, rue du Port-Cherier, n° 15, à Angoulême. Brevet n° 104842, du 24 septembre.

H

Huile des chrysalides. Utilisation des chrysalides de vers à soie qui restent comme résidus de cocons dans les filatures de soie, comme source de corps gras, huileux, etc. Alfred Naquet, rue de Turin, n° 6, à Paris. Brevet n° 105107, du 19 août.

Huile et graisse. Perfectionnements dans les procédés d'extraction de l'huile, de la graisse, du soufre et d'autres matières de substances animales, végétales et minérales. Deiss et Cowper, représentés par Desnos. Brevet n° 105521, du 30 octobre.

Huiles. Améliorations apportées à l'épuration de toutes les huiles en général, de manière à les rendre très-peu figeables, très-limpides et très-blanches. Bastié, rue Robeval, n° 74, à Paris. Brevet n° 103698, du 3 juin.

Huiles d'olives, dites de *ressence*. Traitement particulier des tourteaux d'olives pour l'extraction desdites huiles. Deiss et Comp., représentés par Guy. Brevet n° 106047, du 11 décembre.

Huiles lourdes de houille, etc. Mode de séparation des matières solides qu'elles contiennent. Tellier, représenté par Rouleau, route de Versailles, n° 99, à Paris. Brevet n° 105571, du 2 novembre.

Huiles pour machines. Procédé de préparation. Klosak, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 105062, du 24 septembre.

Hydrocarbures. Perfectionnements dans le traitement des hydrocarbures, et de leurs produits. Chesebrough, représenté par Vinck. Brevet n° 104923, du 9 septembre.

I

Imperméabilisation par enduit ou imprégnation de diverses substances. Beguerie, à Mont-de-Marsan (Landes). Brevet n° 102224, du 21 février.

Imperméabilisation des boîtes pour renfermer les produits chimiques solides. Gendrot, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 102731, du 21 mars.

Imperméabilisation hygiénique applicable à tous genres de tissus et à divers autres articles. Gurnet, Griot et Polite, représentés par Hebré. Brevet n° 104310, du 20 juillet.

Imperméabilité. Préparation applicable à l'imperméabilité des cuirs, chaussures, harnais, et à leur inaltérabilité, au durcissement et à la conservation des bois tendres. Lefebvre, à Saint-Omer. Brevet n° 103027, du 27 avril.

Impressions sur tissus. Procédés. Bozzini, élisant domicile, rue Coustou, n° 4, à Lyon. Brevet n° 101888, du 3 février. Additions des 10 et 24 mars.

Insecticide contre la pyrale et autres insectes nuisibles à la vigne. Champagnol, à la campagne du Pas-de-Loup, commune de Nissan (Hérault). Brevet n° 102454, du 14 mars.

Ivoire végétal de toutes couleurs. Turpin, rue de Charonne, n° 166. Brevet n° 102148, du 7 février.

J

Jujubes. Perfectionnements dans la fabrication des jujubes et autres articles de confiserie. Hawker, représenté par Desnos. Brevet n° 106152, du 21 décembre.

Jus. Système de presse à hélice pour l'extraction des jus ou autres éléments liquides des fruits, racines et autres matières végétales. Blot, représenté par Fontenelle. Brevet n° 106175, du 29 décembre.

Jus, sirops et liquides de toute nature. Emploi de la chaux, de la baryte, etc., à leur purification et clarification. Allaire, représenté par Autier. Brevet n° 102945, du 10 avril.

Jus de citron. Appareil pour l'exprimer. Loud, Papeete (Tahiti). Brevet n° 106221, du 10 novembre.

Jus sucrés. Mode spécial d'emploi du carbonate de baryte dans l'épuration des jus sucrés et sirops. Société anonyme de produits chimiques de Commines et d'Asnières, représentée par Armengaud jeune. Brevet n° 104193, du 8 juillet.

Jus sucrés. Procédé d'épuration des jus sucrés, et sirops de sucrerie et raffinerie applicable à l'extraction du sucre de mélasses. Rousselet et Mendès, représentés par Armengaud jeune. Brevet n° 105111, du 26 septembre.

Jus sucrés. Application d'un procédé d'épuration et d'extraction des jus sucrés. Tanneveau, rue Lafayette, n° 11, à Paris. Brevet n° 104649, du 17 août. Addition du 11 septembre.

Jus sucrés de betteraves. Procédé de purification dans les fabriques et les râperies. Champion, représenté par Thirion. Brevet n° 105323, du 16 octobre.

Jus sucrés. Mode d'emploi de la chaux dans la dessiccation. Hamoir, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 105785, du 23 novembre.

Jus sucrés ou moûts. Procédé de préparation desdits destinés à la fermentation alcoolique. Marot, rue d'Alésia, n° 71, à Paris. Brevet n° 105796, du 23 novembre.

Jus sucrés. Dessiccation. Marguerite, représenté par Desnos. Brevet n° 101745, du 5 janvier. Addition du 22 janvier.

L

Laines ou draps teints sur cuve à bleu. Procédé consistant à retirer l'indigo se perdant au rinçage et au foulage. Bouchon, représenté par Thirion. Brevet n° 101824, du 14 janvier.

Laitiers. Application nouvelle des laitiers à l'obtention d'une série de produits chimiques. Sudre, boulevard Notre-Dame, n° 5, à Marseille. Brevet n° 104850, du 26 septembre.

Laveur de phosphates et de minerais. Doury, représenté par Desnos. Brevet n° 101860, du 15 janvier.

Levûre en poudre et farine préparée levant d'elle-même. Perfectionnement dans la fabrication. Eastwick, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 103804, du 6 juin.

Liqueur de table, dite *du cardinal de Rohan*. Menard, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 102437, du 3 mars.

Liqueur, dite *grande liqueur*. Lagrave-Rolland, à Lagrave, près Gaillac (Tarn). Brevet n° 102474, du 16 mars.

Liqueur de dattes; Cottelloni, représenté par Casalonga. Brevet n° 103246, du 18 avril.

Liqueur hygiénique. Aubriat, représenté par Hebré. Brevet n° 104166, du 17 juillet.

Liqueur hygiénique, dite *ayapana*. Lafont-Dufour, rue Saige, n° 12, à Bordeaux. Brevet n° 105533, du 18 novembre.

Liqueur dite *quinaline*. Definod frères et Comp., représentés par Digeon, rue de Marseille, n° 13, à Paris. Brevet n° 106017, du 9 décembre.

M

Machines dynamo-électriques. Moyen d'obtenir avec ces machines les métaux alcalins, alcalino-terreux, terreux et autres. Lontin, représenté par Desnos. Brevet n° 104379, du 25 juillet.

Magnésie. Procédé perfectionné de préparation de l'hydrate de magnésie. Phillips, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 105369, du 20 octobre.

Manganèse. Procédé pour la fabrication, la conservation et l'emploi des régules de manganèse pur ou allié. Société anonyme de l'éclairage au gaz, etc., de Marseille, représentée par Cornuaut, r. de la Chaussée-d'Antin, 60, à Paris. Brevet n° 105605, du 5 octobre.

Manganèse. Procédé d'utilisation des résidus de manganèse. Société anonyme de l'éclairage au gaz, etc., de Marseille, représentée par Cornuault, même adresse. Brevet n° 105310, du 15 octobre.

Marbre factice, en toutes nuances. Sa fabrication. Lancien, représenté par Hébré. Brevet n° 104119, du 2 juillet.

Mastic pour la tonnellerie, dit *mastic de Monaco*. Schoeffer, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 101982, du 22 janvier.

Mastic noir servant à fermer les joints des machines à vapeur. Veuve Delpuech à Decazeville (Aveyron). Brevet n° 102985, du 24 avril.

Matière colorante des bois de teinture et des sucs renfermés dans les plantes en général. Appareil perfectionné pour son extraction. Chenaillier, place Voltaire, n° 7, à Paris. Brevet n° 102389, du 2 mars.

Matière imperméable à l'humidité convertie en pavés, dalles, briques et carreaux. Composition par Sebille. Quai de Billy, n° 6. Brevet n° 101983, du 27 janvier. Addition du 1er juillet.

Matières colorantes bleues directement solubles dans l'eau. Nouveau procédé de préparation. De Laire, n° 9, rue Saint-Sulpice, à Paris. Brevet n° 103784, du 27 juin.

Matières colorantes bleues dérivées de la méthyldiphénylamine, de l'éthyldiphénylamine et de l'amyldiphénylamine (monamines tertiaires mixtes). Girard Charles, rue des Ecoles, n° 20, à Paris. Brevet n° 103972, du 19 juin.

Matières colorantes dérivées de l'anthracène. Préparation. De Lalande, rue d'Enfer, n° 22. Brevet n° 104146, du 6 juillet.

Matières fécales solides et liquides. Leur traitement par les goudrons acides, la dessiccation et le chauffage. Forgeois et Comp., à Arcueil (Seine). Brevet n° 105489, du 28 octobre.

Matières métalliques. Leur traitement. Roswag, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 104253, du 13 juillet. Addition du 25 septembre.

Métal blanc composé, dit *néogène*. Sauvage, rue de Miroménil, n° 93, à Paris. Brevet n° 103231, du 29 avril.

Métal blanc, dit *métal Delalot*. Delalot, représenté par Faugé. Brevet n° 102026, du 31 janvier.

Métal blanc, dit *métal Delalot*. Procédé de fabrication. Delalot, représenté par Faugé. Brevet n° 103578, du 20 mai.

Métal blanc, dit *métal Mitter-Leniau*. Leniau, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 104247, du 13 juillet.

Métal blanc, dit *similargent*. Logerot, représenté par George, rue Saint-Sébastien, 50, à Paris. Brevet n° 105732, du 19 novembre.

Métallisation des glaces. Procédé électrochimique activant la métallisation des glaces à l'argent et autres métaux. Lorémy, rue de Charonne, n° 102, à Paris. Brevet n° 106125, du 21 décembre.

Métaux et alliages déposés les uns sur les autres. Procédé général permettant cette opération. Gaudin et Mignon et Rouart. Rue Saint-Maur, n° 108, à Paris. Brevet n° 101796, du 7 janvier.

Métaux et alliages. Perfectionnements dans le traite-

ment des métaux et de leurs alliages et appareils propres à ce traitement et dans la fabrication du gaz d'éclairage et de chauffage. Smith, représenté par Bonneville. Brevet n° 104090, du 29 juin.

Métaux. Perfectionnements dans le traitement des métaux en les soumettant à l'action de gaz produits par la combustion de gaz chargés de carbone et dans les appareils propres à ce traitement. Smith, représenté par Bonneville. Brevet n° 104091, du 29 juin.

Métaux. Perfectionnements aux procédés de désulfuration, d'affinage et de raffinage des métaux et utilisation des produits sulfureux obtenus. Létrange, représenté par Vinck. Brevet n° 105892, du 2 décembre.

Métaux. Procédé de métallurgie applicable à l'extraction de la plupart des métaux usuels qui se trouvent à l'état de sulfures simples ou composés, de sulfoantimoniures, d'arséniures, d'antimoniures, etc. Tabourin et Joannon, quai de Pierreseize, n° 1, à Lyon. Brevet n° 103860, du 27 juin.

Métaux. Procédé de coulée des métaux. Société des aciéries d'Ermont (procédé Le Pet), représenté par Thirion. Brevet n° 106102, du 14 décembre.

Métaux. Procédé de placage sur tous les métaux par le plomb, l'étain et le zinc. Legrand, rue de Charenton, n° 328. Brevet n° 105922, du 3 décembre.

Méthylène. Mode de fabrication simultanée du méthylène, de l'acide acétique et des acétates. Bernard, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 105843, du 27 novembre.

Mine de plomb. Pâte préparée avec la mine de plomb pour enduire les métaux. Decoudun, boulevard Beaumarchais, n° 7. Brevet n° 103543, du 18 mai.

Minerais de cuivre pauvres. Procédé perfectionné de traitement. Barnard et Emmeus, représentés par Armengaud jeune. Brevet n° 103469, du 15 mai.

Minerais d'argent ou d'or. Méthode de traitement métallurgique, dite *méthode Cumenge*, rue Vivienne, n° 40. Brevet n° 104994, du 17 septembre.

Minerais de soufre. Procédé de traitement. Dubern, quai de Billy, n° 54 *bis*. Brevet n° 105093, du 29 septembre.

Minerais de fer ou autres. Perfectionnements dans leur réduction et dans la production de l'acier et dans les appareils employés à cet effet. Whecler, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 105642, du 9 novembre.

Minium. Système de fabrication du minium de plomb par les litharges. Beck, Cours Gouffé, n° 63, à Marseille. Brevet n° 105580, du 25 novembre.

Monamines. Secondaires, tertiaires et tertiaires mixtes par l'action des chlorures à radicaux alcooliques à l'état naissant sur les monamines primaires et secondaires. Ch. Girard, rue des Ecoles, n° 20. Brevet n° 103973, du 19 juin.

Moyens d'introduire et d'épandre dans le sol, par diffusion sèche, toutes substances volatiles, fécondantes, curatives ou préservatrices. Langlade, représenté par Feuillat. Brevet n° 104213, du 27 juillet.

Moyens d'obtenir différents effets et dessins et imiter le vitro-émail sur fer pour la production des plaques pour annonces et autres usages. Oliver, représenté par Faugé. Brevet n° 105666, du 11 novembre.

N

Naphtate combiné. Procédé destiné à la destruction du Phylloxera. Collin, à Bar-le-Duc (Meuse). Brevet n° 101761, du 26 janvier.

Noir soluble et ses applications à la teinture, à l'impression, à la peinture, à la fabrication des encres, etc. Ch. Collin, représenté par Desnos. Brevet n° 102523, du 9 mars.

Noir bleu. Moyen de le fixer sur laine, coton, fil, etc. Ledit noir bleu breveté sous le n° 77854. Ch. Collin, représenté par Desnos. Brevet n° 103404, du 11 mai.

Noir. Moyen de produire du noir propre à la teinture, à l'impression et à la décoloration des sucres. Knab, avenue de Paris, n° 202, à Saint-Denis. Brevet n° 105033, du 18 septembre.

Noir animal. Perfectionnements dans les appareils et procédés pour la revivification du charbon ou noir animal. Ducolomb, représenté par Feuillat, rue Ferrandière, n° 14, à Lyon. Brevet n° 105392.

Noir d'aniline. Sa production sur tissus de toute nature et même en pâte et en poudre sèche, pouvant être employées comme couleurs de toute espèce. Grawitz, boulevard Henri IV, n° 1, à Paris. Brevet n° 105130, du 30 septembre. Addition du 3 octobre.

O

Or. Méthode perfectionnée pour l'extraire des minerais d'antimoine aurifère et des composés et des mélanges d'antimoine. Bright, représenté par Lecanu. Brevet n° 102916, du 17 avril.

P

Panamine. Système de fabrication par de nouveaux appareils. Rozière, représenté par Le Blanc. Brevet n° 104910, du 5 septembre.

Papier. Application de moyens connus à la séparation, à l'isolement des tissus cellulosiques de la ketmie, de leur isomère l'amidon, pour l'obtention de deux produits industriels, le papier de ketmie et l'alcool de ketmie. Montmagnon, représenté par Desnos. Brevet n° 105928, du 10 novembre.

Papier chimique pour la fabrication de l'encre à écrire, dit *encre papier*. Bock-Binko, représenté par Desnos. Brevet n° 104822, du 26 août.

Papier. Fabrication de la pâte à papier au moyen de la bagasse (résidus des sucreries de cannes), traitée à froid sans alcali ni acide. De Meritens, Kresser et Cail et Comp., représentés par Armengaud aîné. Brevet n° 105365, du 21 octobre.

Papier. Fabrication des pâtes de bois pour papeteries. Vautravers et l'Heureux, à Annecy (Haute-Savoie). Brevet n° 101720, du 14 janvier. Addition du 26 septembre.

Papier obtenu par le résidu de cuir tanné et corroyage. Jaubert et Grangnard, boulevard Chave, n° 30, à Marseille. Brevet n° 105400, du 6 novembre.

Papier. Procédé pour utiliser le bois et les étoffes au moyen de substances réduisantes pour la fabrication du papier, des étoffes papyracées ou de gros tissus. Mitscherlich, représenté par Hébré. Brevet n° 105104, du 30 septembre.

Papiers peints. Procédé d'application des nuances d'or et d'argent sur les veloutés. Bourgeois aîné, représenté par Vinck. Brevet n° 103604, du 12 avril.

Paraffine. Mode de traitement de l'ozokevite en vue d'obtenir la paraffine, les huiles paraffineuses et tous les produits qu'elle peut donner. Laval, à la Palud (Vaucluse). Brevet n° 103982, du 14 juillet.

Pâte lactogyne au lait de femme artificiel condensé. De Meyrignac, rue de Provence, hôtel Syndic, à Paris. Brevet n° 102996, du 13 avril.

Pâtes de jujubes et autres articles de confiserie. Per-

fectionnements par Hawker, représenté par Desnos. Brevet n° 105168, du 3 octobre.

Peinture ou enduit dit *antifouling*, pour enduire ou préserver les métaux et autres substances. Nangle, représenté par Guy. Brevet n° 103882, du 12 juin.

Peinture ou enduit pour peindre ou enduire les métaux, le bois et autres substances. Nangle, réprésenté par Guy. Brevet n° 104084, du 29 juin.

Peinture décorative sur verres ou glaces à étamer et pour tous usages quelconques. Mignot, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 105961, du 2 décembre.

Phosphate soluble. Procédé pour l'obtenir. Le comte de Huyttens de Terbecq, rue de Morny, n° 126, à Paris. Brevet n° 102499, du 6 mars. Additions du 4 avril, des 2 et 7 mai, du 2 juin, du 1er juillet.

Phosphates d'alumine ou de fer. Leur traitement spécial, pour en obtenir différents produits. Spence, représenté par Desnos. Brevet n° 103105, du 18 mars.

Phosphates. Production industrielle du phosphate de fer et sa transformation ou phosphates alcalins. Aubertin, représenté par Desnos. Brevet n° 104853, du 1er septembre.

Photographie. Épreuves charbon redressées et gélatinées. Lambert, représenté par Desnos. Brevet n° 104968, du 11 septembre. Additions des 8 et 24 octobre.

Pierres artificielles et autres produits similaires. Perfectionnements dans la fabrication. Preusser, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 103554, du 18 mai.

Pierres et meules artificielles. Fabrication à l'aide des silicates alcalins combinés à des substances convenables. Arbeltier, rue Brochant, n° 25, à Paris. Brevet n° 104299, du 13 juillet.

Pile électrique au sesquioxyde de fer. Clamond, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 104333, du 24 juillet.

Pile électrique. Chutaux, représenté par Bonneville. Brevet n° 105587, du 6 novembre.

Pile électrique et produit excitant. Chutaux, représenté par Bonneville. Brevets nos 106112, 106103, du 17 décembre.

Pile électrique. Perfectionnée et produit excitant. Chutaux, représenté par Bonneville. Brevet n° 105978, du 5 décembre.

Plomb. Procédé d'oxydation et application de l'oxyde obtenu par ce nouveau procédé aux fabrications de céruse, minium, cristal, etc. Noroy, représenté par Desnos. Brevet n° 103884, du 12 juin.

Pommades, baumes, cosmétiques, etc. Liquides de parfumerie pour les cheveux et les poils. Laflèche, représenté par Desnos. Brevet n° 102661, du 17 mars.

Potasse. Appareil à vapeur servant à fabriquer et à raffiner la potasse, annulant les serpentins et évitant les coups de feu. Dufour, rue de l'Abbaye-des-Prés, n° 10, à Douai (Nord). Brevet n° 105618, du 28 novembre.

Poudre antiputride minérale. Vivier et Picard, à Nevers (Nièvre). Brevet n° 103137, du 4 mai.

Poudre destinée à la démolition des rochers et autres corps durs. Cazé, à Lourdes (Hautes-Pyrénées). Brevet n° 103473, du 27 février.

Poudrettes à base fixe d'azote par la solidification des urines et engrais antiphylloxerique pour la préservation, destruction et guérison du Phylloxera et de tous insectes attaquant la vigne, les arbres fruitiers, les arbustes, les plantes, les légumes, etc. Lemarchand et Lamy, boulevard Sébastopol, n° 11, à Paris. Brevet n° 101692.

Pouzzolane artificielle. Préparation améliorée. Nicholson, représenté par Hédeline, r. de la Chaussée-d'Antin, 23, à Paris. Brevet n° 103000, du 14 avril.

Produit alimentaire destiné à remplacer la chicorée. Weill, représenté par Desnos. Brevet n° 103530, du 21 avril.

Produit alimentaire. Viard, représenté par Desnos. Brevet n° 103997, du 19 juin.

Produit alimentaire mucilagineux, dit *mucilline Marini*. Procédé d'extraction. Marini, représenté par Desnos. Brevet n° 104151, du 6 juillet.

Produit alimentaire perfectionné, dit *saucisson Grivel*. Grivel, représenté par Bonneville. Brevet n° 105986, du 5 décembre.

Produit pouvant remplacer dans leurs applications la soie vernie, la baudruche, le caoutchouc, le parchemin et autres matières imperméables. Joyes et Turner, représentés par Desnos. Brevet n° 103980, du 20 juin.

Produit similaire de la chicorée. Lodieu-Viéville, à Busigny (Nord). Brevet n° 103586, du 3 avril.

Produits alimentaires. Gannal, rue de Seine, n° 6, à Paris. Brevet n° 105655, du 10 novembre. Addition du 16 décembre.

Produits chimiques industriels. Perfectionnements apportés dans leur fabrication. Mathieu-Plessy, représenté par Hébré. Brevet n° 103422, du 11 mai.

Produits réfractaires creux et tubulaires en silice. Muller, représenté par Desnos. Brevet n° 102906, du 2 avril.

Procédé pour noircir et oxyder les pièces d'armement, d'équipement et de harnachement et de toutes autres pièces quelconques, en acier ou fer (poli ou non poli). Oudry père, route de Versailles, n° 52, à Paris. Brevet n° 106030, du 30 novembre.

Purification et préparation chimiques de toutes les eaux pour les usages industriels. Béranger et Stingl, représentés par Thirion. Brevet n° 102226.

Purification des eaux infectées par des matières de toute nature, comme celles provenant des égouts, des fabriques, etc., en vue de rendre ces eaux saines et potables, ou, en un mot, propres à l'alimentation. Caunois et Lair, rue Saint-Joseph, n° 12, à Paris. Brevet n° 102521, du 4 octobre 1873.

Purification de l'air dans des espaces confinés. Reynoso, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 105110, du 28 septembre. Addition du 5 octobre.

Phosphore, sa production industrielle. Aubertin, représenté par Desnos. Brevet n° 106203, du 30 septembre.

Poudre explosive dite *tonite*, et construction de cartouches ou charges en cette poudre. Faure et French, représentés par Casalonga. Brevet n° 106148, du 21 décembre.

Q

Quartz irisé. Mode de préparation et son application à la bijouterie et à la décomposition des œuvres d'art en général. Baudier, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 104887, du 8 septembre.

R

Réfrigérants. Emploi de l'eau distillée dans les appareils réfrigérants. Robert de Massy, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 104322, du 20 juillet.

Régénérateur de la chaussure. Rochon, à Châteauneuf-sur-Charente (Charente). Brevet n° 102473, du 18 mars.

Résidus des ferments de distillerie. Fonds de cuves, levûres gâtées, etc. Leur utilisation à la fabrication du gaz d'éclairage et de chauffage et autres sous-produits. Hamoir, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 102333, du 23 février.

S

Sang. Manière d'utiliser le sang provenant des boucheries ou des abattoirs. Heinson-Huch, représenté par Roettger, place Philippe-de-Girard, 19, à Lille (Nord). Brevet n° 103513, du 5 juin.

Savon de toilette. Application de l'eau de son concentrée ou huile de son, à la fabrication d'un savon de toilette, également propre au dégraissage de la flanelle et des soies blanches, d'une eau pour les bains, et, généralement, de tous les produits de la parfumerie, crèmes, pâtes, pommades, dans lesquels le son peut entrer, soit comme base, soit comme adjonction. Bosse, rue Tiquetonne, 61, Paris. Brevet n° 105418, du 3 octobre.

Savon. Perfectionnements dans sa fabrication, et application à la préparation des pommades et cosmétiques. Brandon, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 105084, du 28 septembre.

Savon. Procédé permettant de produire des dessins colorés dans un savon. Poussart à Amiens (Somme). Brevet n° 105473, du 14 novembre.

Savons. Perfectionnements dans la fabrication du savon et dans l'appareil propre à cette fabrication et applicable à d'autres usages. Freeland, représenté par Bonneville. Brevet du 17 décembre, n° 106082.

Savons. Perfectionnements apportés dans le traitement de la potasse caustique sur les matières grasses telles que acide oléique, oléine et toute autre matière qui a pour but d'en augmenter le point de fusion. Bastié, rue Robeval, 14. Brevet n° 105415, du 21 mai.

Savons. Procédé relatif à l'emploi des graines oléagineuses dans la fabrication des savons. Fournier, à Belfort. Brevet n° 105526, du 26 novembre.

Schistes. Système d'extraction méthodique du bitume, des huiles lourdes et légères, des roches asphaltiques bitumineuses et des schistes, au moyen des gaz de la combustion. Hervier, boulevard Beaumarchais, n° 102, à Paris. Brevet n° 105989, du 5 décembre.

Sel ammoniac. Procédés s'appliquant à une préparation spéciale de chlorhydrate d'ammoniaque. Lesage et C^ie^, représentés par Parent, rue Richelieu, n° 110. Brevet n° 105595, du 5 novembre.

Sels ammoniacaux. Production économique des sels ammoniacaux et des carbonates et bicarbonates alcalins, dans les distilleries ou autres ateliers de fermentation. Faucheux, élisant domicile chez Richenet, rue Servandoni, 2. Brevet n° 102956, du 8 avril.

Sels ammoniacaux. Leur fabrication (autres que le sulfate) et particulièrement celle du sulfate d'ammoniaque. Chevallet, rue de Paris, n° 96, à Troyes (Aube). Brevet n° 103833, du 2 juillet.

Sels contenus dans la mélasse. Procédé électro-chimique pour leur élimination. Collette (les sieurs), représentés par Armengaud jeune. Brevet n° 103047, du 17 avril. Addition du 20 avril.

Sels. Appareil pour les cristalliser par l'évaporation à air libre ou en vase clos. Vigan, rue Casimir-Périer, n° 21, au Havre. Brevet n° 106003, du 28 décembre.

Sélénite alumineux concentré. Succédané minéral employé en papeterie. Bourdillat, rue de France, n° 15, à Grenoble (Isère). Brevet n° 102387, du 12 mars.

Seringues à injections subcutanées, perfectionements apportés. Leiter, représenté par Daburon, rue Lafayette, n° 83 *bis*, à Paris. Brevet n° 106057, du 10 décembre.

Siccatifs liquides. Composition de deux espèces applicables à la peinture à l'huile dites le *Xérochrome* et *le Leukoxère*. Bouillon et Mayeusse, représentés par Feuillat, rue Ferrandière, n° 14, à Lyon. Brevet n° 103768, du 13 juin.

Silicate de potasse. Son application au collage et au placage des bois à grandes surfaces. Renaud, rue Richelieu, n° 17. Brevet n° 105603, du 5 novembre.

Silice gélatineuse et engrais fertilisant. Procédés de fabrication simultanée obtenus en traitant par les acides les laitiers étonnés ou non étonnés, provenent des hauts-fourneaux. Fabre et Ckiandi, représentés par Albert, rue des Templiers, n° 25, à Marseille. Brevet n° 103609, du 9 juin.

Sirop dit *Sirop américain*. Colmant, rue Lesdiguières, n° 18, à Paris. Brevet n° 102952, du 11 avril.

Sirop de dattes. Produit industriel. Coltelloni, représenté par Casalonga, Brevet n° 103049, du 18 avril.

Soude. Perfectionnements dans la fabrication. Weldon, représenté par Desnos. Brevet n° 103562, du 18 mai.

Soufre. Perfectionnement dans l'extraction du soufre de ses minerais et danr son épuration. O'shea, représenté par Sautter, à Paris. Brevet n° 101749, du 5 janvier.

Stéarine. Améliorations apportées à l'industrie de la stéarine, ayant pour but de transformer les oléines en acides oléiques, ou des matières cristallines destinées à faire des bougies, savons, etc. Bastie, rue Breleval, n° 74. Brevet n° 103933, du 19 juin.

Stick-Lack. Procédé perfectionné de fabrication des produits extraits de sictk-lack. Ruinet et Maurin, représentés par Armengaud jeune. Brevet n° 104911, du 8 septembre.

Sucre. Extraction par l'acide tartrique du sucre et de la potasse des jus sucrés, sirops et mélasses. Pottier, à Templeuve (Nord). Brevet n° 101750, du 26 janvier.

Sucre. Système d'élimination des matières étrangères au sucre cristallisable (prismatique rhomboïdal), contenues dans les jus sucrés extraits des diverses plantes saccharifères (telles que la canne, la betterave, la citrouille, le sorgho, l'érable, etc.). Par la pression de la plante crue ou cuite, ou la diffusion ou tout autre moyen d'extraction de ces jus. Marot, élisant domicile chez Lavolley, boulevard de Charonne, n° 103, à Paris. Brevet n° 101907, du 19 janvier.

Sucre. Contenu dans les mélasses. Son extraction. Manoury, représenté par Thirion. Brevet n° 102238.

Sucre. Perfectionnements apportés à sa fabrication et à la purification des dissolutions saccharines. Stenhouse, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 102279, du 21 février.

Sucre. Perfectionnements apportés dans la fabrication et le raffinage du sucre. Boivin et Loiseau, rue de Flandre, n° 145, à Paris. Brevet n° 102351, du 27 février. Addition du 19 novembre.

Sucre. Méthode de fabrication et de raffinage du sucre. Manoury, représenté par Thirion. Brevet n° 103332, du 6 mai.

Sucre. Procédé pour tirer des substances de première et de seconde production, un sucre brut de bonne qualité, par un procédé chimique simplifié. Weinrich, représenté par Lecanu. Brevet n° 103664, du 6 mai.

Sucre. Procédé d'extraction du sucre des mélasses. Pamar et Raffy, rue des Saints-Pères, n° 83, à Paris. Brevet n° 103787, du 30 mai.

Sucre de canne. Perfectionnements dans la fabrication.

Reynoso, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 104057, du 27 juin.

Sucre en pain. Langen. Addition du 24 juin aux brevets n^{os} 99156 et 96174.

Sucre. Méthode de traitement des cannes à sucre. Mignon et Rouart, rue Oberkampf, n° 151. Brevet du 28 décembre, n° 106192.

Sucre. Perfectionnements dans la méthode d'extraction du jus et de la matière saccharine de la canne à sucre et après sa manipulation, ainsi que dans les appareils à cet usage. Risien, représenté par Lecanu. Brevet du 21 décembre, sous le n° 106166.

Sucre. Perfectionnements dans sa fabrication pour la brasserie et autres destinations. Garton, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 105825, du 25 novembre.

Suif chimique. Préparation perfectionnée. L'Honoré et C^{ie}, représentés par Armengaud jeune. Brevet n° 104287, du 17 juillet.

Sulfate de soude. Procédé de traitement et utilisation de ses dérivés. Société des manufactures de Saint-Gobain, etc., représentés par Thirion. Brevet n° 102377, du 28 février.

Sulfates en général. Mode de fabrication. Langlois, rue Saint-Sauveur, n° 18. Brevet n° 102433, du 4 mars.

Sulfate d'alumine brut. Sa fabrication. Laur, représenté par Armengaud aîné. Brevet n° 105921, du 2 décembre.

Sulfate de soude et sulfate de potasse. Perfectionnements dans leur fabrication et dans les appareils à employer pour cette fabrication. Hunt, représenté par Vinck. Brevet n° 105991, du 5 décembre.

Sulfure de plomb ou galène. Produit qui en dérive et son application à tous les usages auxquels peuvent être employés le blanc de céruse ou le minium. David, rue Sainte-Anne, n° 50, à Paris. Brevet n° 102234, du 17 février.

Superphosphate de chaux et engrais. Fabrication. Michelet et Thibault, rue Thionville, n° 6, à Paris. Brevet n° 102699, du 20 mars.

T

Tan. Procédé de carbonisation et de dessiccation du tan qui a servi à la préparation des peaux, et les différents produits qui en sont extraits. Honnay, représenté par Vinck. Brevet n° 104078, du 29 juin.

Tannage des matières gélatineuses et diverses applications de la gélatine tannée. Emploi à cet effet du chlorure de zinc. De Meritens et Kresser, représentés par Vinck. Brevet n° 102173, du 10 février. Addition du 28 février.

Tannage des peaux. Application de l'Algarrobilla au tannage et à divers emplois industriels. Delaunay, représenté par Le Blanc. Brevet n° 102196, du 12 février.

Tannage économique des peaux et cuirs de toutes espèces. Beaudet frères, représentés par Thirion. Brevet n° 103797, du 10 juin.

Tannage des cuirs par l'électricité. De Meritens, représenté par Armengaud, aîné. Brevet n° 104288, du 16 juillet.

Tannate de gélatine en solution ammoniacale. Son application à la préparation de colles ou enduits imperméables, et spécialement à la fabrication des encres inaltérables, dites *encre de sûreté*. Gaudin, rue de Vaugirard, n° 73, Paris. Brevet n° 106052, du 14 décembre.

Tannin. Perfectionnements dans sa production. Michea, représenté par Armengaud jeune. Brevet n° 103290, du 20 mai.

Tannin. Mode de le doser ou titrer dans les écorces de chêne ou tous autres végétaux. Beaudet, représenté par Meslin et C^{ie}. Brevet n° 103436, du 15 mai.

Tarlatane. Genre à rayures imprimées et au besoin pour blanc et couleur. Delharpe, représenté par Bordelet, à Tarare (Rhône). Brevet n° 101858, du 27 janvier. Addition du 19 février et du 17 mars.

Tartrifuge. Produit propre à la décalcation de tartres qui se forment dans les chaudières à vapeur. Constant, avenue d'Argenteuil, n° 20, à Asnières (Seine). Brevet n° 103707, du 30 mai.

Teinture. Mode de production du noir d'aniline. Tantin et Brière, Flers (Orne). Brevet n° 101685, du 7 janvier.

Teinture et appareils employés. Perfectionnements par Dawson et Stater, représentés par Lecanu. Brevet n° 102558, du 11 mars.

Teinture sur laine et soie. Procédé pour obtenir sur elles les couleurs dites *bleu de France* ou cyanure. Bang, représenté par Desnos. Brevet n° 103076, du 18 avril.

Teinture, Composition de mordant propre à la teinture, dite *mordant de chlorures neutralisés*. Delobel, Linselles (Nord). Brevet n° 103247, du 16 mai.

Teinture Composition acide propre à la teinture, dite *acide fixant des deux cœurs*. Delobel, Linselles (Nord). Brevet n° 10248, du 16 mai.

Teinture. Composition de mordant propre à la teinture, dite *mordant des deux cœurs*. Delobel, Linselles (Nord). Brevet n° 103249, du 16 mai.

Teinture. Moyens de teinture. Thiré et Duport, rue Corvisart, n° 12, à Paris. Brevet n° 103560, du 18 mai.

Teinture et apprêt de tissus. Roussel, rue de l'Épeule, n° 138, à Roubaix (Nord). Brevet n° 104088, du 24 juillet.

Teinture. Procédé de teinture en noir, bleu, du coton devant servir à la fabrication des draps. Fombonne et Ponchon, élisant domicile au greffe des Prudhommes à Lyon. Brevet n° 104831, du 23 juillet.

Teinture. Pluie de teinture. Renard, rue Maubeuge, n° 12, à Paris. Brevet n° 105703, du 17 novembre.

Teinture sur coton, bon teint. Perfectionnement dans les procédés. Gonin, représenté par Desnos. Brevet n° 104113, du 1er juillet.

Teinture. Sur tissus avec réserve des marques de fabrique et de douane. Chalamel frères, représentés par Armengaud jeune. Brevet n° 102917 du 4 avril. Additions des 7, 10 et 18 avril.

Tissus imperméables. Perfectionnements dans la fabrication. Turner, représenté par Fontenelle. Brevet n° 102811, du 26 mars.

Tissus. Procédés de traitement modifiant leur aspect et leur qualité. Vignet, frères, représentés par Feuillat. Brevet n° 105149, du 10 octobre. Addition du 20 octobre.

Tissu nouveau ou perfectionné propre servir comme tapis de parquet et à divers autres usages, et moyens de fabriquer ce tissu. Meech, représenté par Desnos. Brevet n° 105338, du 16 octobre.

Transport et emmagasinage du chlore liquide ou hypochlorite de chaux, eau de Javel, acides, etc. Kuhlmann, représenté par Desnos. Brevet n° 103190, du 28 avril.

V

Vanilline. Production industrielle de l'arôme de vanille. Haarmann, représenté par Fontenelle. Brevet n° 102035, du 2 février.

Vernis. Servant à colorer les métaux et à fixer l'impression. Pechade, rue Esprit-des-Lois, n° 1, à Bordeaux. Brevet n° 101711, du 22 janvier.

Vernis. Comportant des apprêts spéciaux. Perfectionnements dans sa fabrication. Moreaux, représenté par Leblanc. Brevet n° 101942, du 19 janvier.

Vernis. Système de vernissage économique des bois et nouveaux vernis inaltérables. Esquiron, rue Rochechouart, n° 45, à Paris. Brevet n° 101994, du 29 janvier.

Vernis. Teintés. Mode de décoration des surfaces métalliques appliquées ou non sur le bois. Loremy et Grisey, représentés par Dufréné. Brevet n° 102102, du 3 février.

Vernis siliceux pour empêcher l'oxydation des métaux. Ara et Del Bubba, représentés par Armengaud aîné. Brevet n° 103075, du 18 avril.

Vernis. Perfectionnement dans sa fabrication. Zingler, représenté par Sautter. Brevet n° 105016, du 14 septembre.

Verre ou autres matières vitreuses. Perfectionnements dans la fabrication. Bashley-Britten, représenté par Armengaud jeune. Brevet 103534, du 18 mai.

Verre et cristal. Leur fabrication dans un bassin mobile. Société générale de métallurgie (Procédés Ponsard), représentée par Thirion. Brevet n° 104029, du 24 juin.

Verre. Verres dépolis, blancs et de couleurs diverses, émaillés. Stetzl, à Nancy (Meurthe et Moselle). Brevet n° 104061, du 23 juillet.

Verre. Trempe du verre plat ou façonné. Royer de la Bastie, Hôtel des ministres, rue de l'Université, n° 32. Brevet n° 104454, du 13 juin.

Verre. Second brevet au même n° 104455, du 6 juillet, pour fours, cuves et outillages principaux employés pour la trempe du verre plat ou façonné.

Verre. Perfectionnements dans la fabrication du verre dit *verre de Vulcain*. Pieper, représenté par Lecanu. Brevet n° 106162, du 21 décembre.

Vin mousseux, dit *champagne aux fruits*. Koch et C^ie, rue Vital-Carles, n° 24, à Bordeaux. Brevet n° 105532, du 23 novembre.

Vins. Appareil destiné à découvrir instantanément les fraudes et falsifications de vins. Martin frères, à Narbonne (Aude). Brevet n° 101705, du 21 janvier.

Vin apéritif dit *arbousier-cedrat*. Arnaud, rue des Cordeliers, n° 17. Brevet n° 104821, du 24 septembre.

Vinaigre. Sa fabrication. Pezeyre, représenté par Desnos. Brevet n° 103819, du 6 juin.

Vins falsifiés. Procédé pour les reconnaître. Pradon, rue Jean-Beausire, n° 13, Paris. Brevet n° 106067, du 14 décembre.

Additions

FAITES EN 1874 A DES BREVETS ANTÉRIEURS A 1874.

Acide carbonique. Procédés Ponsard, pour sa fabrication. Société générale de métallurgie, représentée par Thirion. Addition du 4 février au brevet n° 100724, du 1er octobre 1873.

Acides gras concrets. Stéariques, margariques, palmitiques, etc. Leur application à la fabrication rapide des savons durs. Destibaux, élisant domicile chez Barrault, boulevard Saint-Martin, 17. Addition du 28 avril au brevet n° 101237, du 27 novembre 1873.

Carbonate ou cristaux de soude. Fabrication. Perret, représenté par Mathieu, rue Saint-Sébastien, 45. Addition du 1er avril au brevet n° 83234, du 14 novembre 1868.

Carbonates alcalins. Leur fabrication. Muller et Fichet, rue des Martyrs, 19, à Paris. Additions des 14 et 25 avril, et du 4 juin, au brevet n° 97602, du 26 décembre 1872.

Compositions pour feux et signaux de pyrotechnie. Lamarre, représenté par Mathieu, rue St-Sébastien, 45. Addition du 15 janvier au brevet 93686, du 30 décembre 1871.

Conservation des blancs et des jaunes d'œufs. Lissagaray, représenté par Weil, rue des Petites-Ecuries, 13. Additions des 26 janvier et 25 février au brevet n° 101575, du 24 décembre 1873.

Conservation des fruits, légumes, fleurs, gibiers, poissons, etc. Dixmier, rue Saussure, 45, Paris. Addition du 28 février au brevet n° 98330, du 1er mars 1873.

Conservation des matières alimentaires. Reynoso, représenté par Armengaud aîné. Additions des 17 et 22 juin, 1er juillet, 25 novembre, au brevet 99993, du 24 juillet 1873.

Désargentation du plomb et séparation du zinc d'avec le plomb et l'argent. Manès, rue des Princes, 14, à Marseille. Addition du 20 février au brevet n° 97667, du 4 janvier 1873.

Distillation à haute température pour l'obtention des huiles essentielles et des parfums des plantes, fleurs, etc. Piver, représenté par d'Aubréville. Addition du 5 février au brevet n° 95327, du 18 mai 1872.

Distillation des matières résineuses. Labayte aîné, représenté par Lafond, boulevard de Strasbourg, 23. Addition du 10 avril au brevet n° 76417, du 13 mai 1867.

Eaux-mères des marais salants. Extraction des sels et emploi dans l'agriculture. Nepveu, à Sables-d'Olonne (Vendée). Addition du 25 février au brevet n° 94264, du 29 février 1872.

Emaillage de la fonte. Perfectionnements au brevet déjà pris le 24 juillet 1871. Godin, représenté par Grebel, hôtel de Flandre, rue Cujas, 16.

Encres. Leur fabrication. Roy, représenté par Sauffroy, rue Picot, 6, à Paris-Passy. Addition du 25 juin au brevet n° 80612, du 10 juin 1869.

Engrais chimiques. Combinaison d'engrais chimiques. Georges Ville, représenté par Darnonville, boulevard de Strasbourg, 23. Addition du 18 février au brevet n° 96186, du 3 août 1874.

Engrais complet aux tourteaux animalisés, etc. Carbonères et Rouf, à Saint-Pierre (Martinique). Addition du 8 janvier au brevet n° 98188, du 10 janvier 1873.

Engrais. Appareil mélangeur du sang avec certains corps chimiques pour sa fabrication. Lissagaray, représenté par Weil, rue des Petites-Ecuries, 13. Addition du 13 mai au brevet n° 101576, du 24 décembre 1873.

Fer-blanc terne ou brillant. More Wood, représenté par Sautter. Addition, du 24 janvier, au brevet n° 93193, du 7 novembre 1871.

Graisses ou corps gras. Appareil pour raffiner les corps gras, et application de l'acide phénique pour les conserver. Combret, rue Soufflot. 23. Addition au brevet n° 98058, du 5 février 1873.

Graisses, ou corps gras d'origine animale. Préparation pour l'alimentation. Mège, Société anonyme d'alimentation, représentée par Lafond, boulevard de Strasbourg, 23. Addition, du 11 mai, au brevet n° 86480, du 15 juillet.

Impressions des tissus et fils. Réserve pour couleurs de toutes nuances. Luthringer, place Bellencourt, 9, à Lyon. Additions au brevet n° 99295, du 27 mai 1873, du 8 janvier, du 3 mars, du 23 mai.

Insecticide liquide pour la préservation des végétaux. Fichet, rue Lagny, 51, à Vincennes. Addition, du 18 septembre, au brevet n° 96038, du 10 juillet 1872.

Jus. Epuration et décoloration des jus et sirops des fabriques et raffineries de sucre. Lebaudy frères, représentés par Burel, rue Baudin, 22. Addition, du 24 octobre, au brevet n° 100313, du 30 août 1873.

Osmose. Procédés et appareils pour l'application industrielle. Dubrunfaut, rue des Meuniers, 6, Paris-Bercy. Addition au brevet 96695, du 28 septembre 1872.

Papier. Extraction de la cellulose fibreuse des succédanés de chiffons pour obtenir la pâte de papier. De Meritens et Kresser, représentés par Armengaud aîné. Addition du 17 février au brevet n° 101315, du 29 novembre 1873.

Phosphate acide ou superphosphate de chaux. Fabrication. Georges Ville, représenté par Laporte, rue Cuvier, 57. Addition du 13 mars au brevet n° 93978, du 6 janvier 1872.

Plombs argentifères. Traitement par la vapeur d'eau. Luce fils et Rozan, rue Saintes, 44, à Marseilles. Addition du 24 avril au brevet n° 86671, du 24 août 1869.

Préparations nutritives. Reynoso, représenté par Armengaud aîné. Additions des 13 et 28 mars au brevet n° 101512, du 16 décembre 1873.

Poudres et pilules médicamenteuses. Dosage, conservation et administration. Limousin, rue Blanche, 2, à Paris. Addition du 18 septembre au brevet n° 97304, du 27 novembre 1873.

Silice gélatineuse. Acide silicique et application Maussier, rue Forissier, à Saint-Etienne. Additions des 23 mars, 28 mars et 5 mai, au brevet n° 95846, du 22 juillet. Addition du 12 octobre.

Sucre et glucose. Titrage. Riffard, à Aulnat (Puy-de-Dôme). Addition du 28 mars au brevet n° 98737, du 25 avril 1873.

Sulfurisation des surfaces métalliques de plomb. De Dienheim-Brochocki, rue Neuve-des-Mathurins, 63, à Paris. Addition du 5 septembre au brevet n° 97828, du 16 janvier 1873.

FERMENTS ET FERMENTATIONS.

Par M. Ch. Blondeau.

INTRODUCTION.

La question des fermentations tire une partie de son importance de ce qu'elle ouvre de nouvelles perspectives sur le monde organisé, qu'elle permet d'interpréter le rôle que sont appelés à jouer les êtres qui le composent, et qu'elle fournit en outre des renseignements sur la nature de la force qui a été mise en œuvre pour constituer ces êtres et les faire disparaître lorsqu'ils ont accompli la série de fonctions qu'ils sont chargés de remplir. D'après cela, la fermentation touche de tous côtés à cette grande question qui, de tout temps, a préoccupé les savants et les observateurs : « A quelle source la vie puise-t-elle son origine? Par quels moyens parvient-elle à se maintenir et à se perpétuer? »

Les recherches que l'on a faites dans ces derniers temps prouvent que la désorganisation d'un organisme doit être attribuée au développement d'un ferment, qui va puiser dans la substance des organes, les principes devant servir à sa propre nutrition. C'est ce point de vue que nous adoptons pour essayer, non pas de résoudre une question si ardue, mais pour jeter quelque lumière sur un sujet encore si plein d'obscurité.

La première question qui s'impose à nous consiste à bien préciser la nature de ce qu'on est convenu de nommer un ferment, car il n'y a pas longtemps encore que l'on n'avait que des idées fort confuses à ce sujet. Une étude approfondie du sujet nous a appris que tout ferment est le germe d'un végétal cryptogamique engendré dans l'organisme, qu'il modifie en s'emparant d'une portion des éléments des tissus ou des organes au sein desquels il se développe, et qu'il fait servir à son propre usage en se les assimilant. Nous verrons par la suite de ces études que le mode de nutrition de ces végétaux parasites que l'on nomme moisissures, lesquels ne sont que le résultat du développement des germes qui constituent les ferments, est de tout point semblable à celui au moyen duquel s'accroissent les végétaux phanérogames ; en sorte que si, d'un côté, les derniers sont destinés à préparer les matériaux qui doivent entrer dans la constitution des animaux, les premiers sont appelés à détruire les organismes que les autres ont contribué à former. De telle sorte que, d'après notre manière de

voir, le rôle des végétaux dans le monde organisé est double; ils concourent, d'un côté, à la formation des êtres qu'ils sont chargés, de l'autre, de faire disparaître.

Mais pour bien comprendre comment le règne végétal s'acquitte de ce double rôle, il est nécessaire de jeter un coup d'œil d'ensemble sur les phénomènes que présentent les êtres qui constituent ce règne, afin de faire voir les conséquences que nous pourrons tirer de ce rapide examen.

Le spectacle de l'univers, pris dans son ensemble, présente à nos regards plusieurs sujets d'admiration; mais, au milieu des merveilles qui s'offrent continuellement à notre vue, il n'en est pas de plus digne d'attirer l'attention de l'observateur, que celui que lui présente la nature végétale, dont les tableaux mouvants se renouvellent à chaque instant, et lui offrent la succession des mêmes phénomènes rappelés par la succession invariable des saisons.

L'observateur de la nature est ainsi conduit à se demander comment un pareil changement peut se produire, et comment il se fait que la vie paraît continuellement succéder à la mort.

Ce qui frappe particulièrement l'attention lorsque l'on jette les yeux sur la campagne, éclairée par un beau soleil d'automne, c'est de voir les champs encore parés de leur brillante parure, et qui livrent au cultivateur les derniers trésors sortis de leur sein. Mais on observe en même temps avec quelque inquiétude des signes évidents de l'épuisement que la nature semble avoir éprouvé en fournissant les dernières preuves de son admirable fécondité. Aussi, si on attend quelque temps avant de repasser dans les mêmes lieux, et que l'hiver soit arrivé, on trouve que le tableau a complétement changé. A cette époque de l'année, les mêmes champs, qui nous avaient procuré des jouissances si vives et si agréables, ne produisent plus en nous que des sensations tristes et pénibles, qui résultent de la vue de cette terre dénudée et privée de tous ses ornements. A la place de ces arbres chargés de feuilles et de fruits, on ne voit plus que des rameaux desséchés, qui semblent attester que le souffle de la mort a passé sur ces champs jadis si fertiles, aujourd'hui mornes et stériles.

Mais attendons encore quelque temps, et lorsque le printemps aura succédé à l'hiver, nous verrons la vie renaître, et nous constaterons avec bonheur, que cette mort apparente de la nature n'est qu'un temps de repos qu'elle prend pour réparer ses forces qui renaissent en même temps que la chaleur qui lui restitue toute sa vitalité. La chaleur donne, en effet, aux semences enfouies dans le sol la faculté de germer, et communique aux racines des arbres la force dont elles ont besoin pour aller puiser dans la terre les éléments avec lesquels elles vont constituer un nouveau feuillage et produire de nouveaux fruits.

Ce spectacle qui se renouvelle chaque année, nous porte à penser que la nature est toujours vivante, toujours la même dans ses manifestations, et que la vie qui est en elle se continue indéfiniment, n'ayant besoin que d'un repos momentané pour réparer ses pertes et reprendre toute son énergie.

Mais il n'est pas difficile de se convaincre qu'il n'en est pas ainsi. La vie a besoin de se renouveler sans cesse, car la mort moissonne continuellement à ses côtés. Le champ sur lequel le cultivateur vient de faire une abondante récolte, serait stérile l'année suivante, s'il n'avait eu le soin d'y semer la vie en même temps que le grain qui doit lui donner du blé. Cela tient à ce que les végétaux qui recouvraient ce champ, ont pu, dans le courant d'une année, parcourir les différentes phases de leur existence et que la force vitale qui les animait a disparu et se trouve actuellement disséminée dans les graines qui sont chargées de perpétuer leur espèce. Le Créateur a assigné à chaque être doué de la vie une durée limitée, et a voulu qu'après avoir parcouru le cercle dans lequel se trouve confinée son existence, il disparût pour faire place aux germes qu'il a lui-même produits, et qui sont chargés de perpétuer l'espèce à la surface de la terre.

C'est donc par une succession d'existences que se maintient l'éternelle harmonie de la nature, harmonie préétablie, qui fait que chaque être donne naissance à ceux qui doivent lui succéder, lesquels trouvent ainsi dans l'espace qui leur est concédé, le moyen de se développer en toute liberté, et d'y puiser les aliments nécessaires à la constitution de leurs tissus et de leurs organes.

Le nombre des graines auxquelles a été ainsi départi par héritage la force qu'elles doivent elles-mêmes transmettre à leurs descendants, est quelquefois immense, mais cette force dont

elles ont reçu le dépôt, ne peut agir et fonctionner que sous certaines conditions, faute desquelles le germe meurt et la vie disparaît. De là résulte qu'il n'y a qu'un petit nombre de ces germes à arriver à bon port, et à produire un végétal rappelant par sa forme extérieure, ainsi que par toutes ses autres propriétés, celui dont il tire son origine. Si une graine en tombant sur le sol rencontre des circonstances favorables, elle ne tarde pas à germer, c'est-à-dire à développer les organes rudimentaires dont l'ensemble constitue l'embryon, et la radicelle de ce dernier s'allonge, et finit par aller puiser dans le sol les aliments qui lui sont nécessaires, tandis que sa tigelle, en prenant de l'accroissement, se met en rapport avec l'atmosphère qui est aussi nécessaire à son développement. Mais comme tous les organismes végétaux ne sont pas capables d'aller puiser directement dans le sol les éléments de leur nutrition, la nature prévoyante a eu soin de placer autour des germes des aliments tout préparés, lesquels doivent servir à la nutrition de la plante dans les premiers temps de son existence, et que cette dernière n'a besoin que de rendre solubles pour les faire pénétrer dans son organisation.

Examinons ce qui se passe dans un grain de blé que l'on confie au sol pour le faire développer. L'enveloppe extérieure, formée de deux membranes solides que l'on nomme *tegmen* et *testa*, contient le rudiment de la plante, l'embryon et les matières devant servir à son premier développement. Ces matières se composent généralement de trois substances qui sont la fécule, le gluten, et enfin les corps gras, qui entrent en faible proportion dans le grain. Toutes ces substances sont insolubles et ne peuvent pénétrer, sous cette forme, dans l'intérieur de la plante; aussi, à peine le grain a-t-il été placé dans le sol, où il trouve les conditions d'humidité nécessaire pour le faire gonfler, que ses enveloppes ramollies éclatent, ce qui a pour résultat de mettre en rapport l'intérieur du grain et l'oxygène de l'air, et par suite de l'excitation vitale produite par ce fluide, de déterminer les cellules qui entrent dans la composition de l'embryon, à sécréter une substance que l'on nomme *diastase*, qui a la propriété de rendre soluble la fécule en la transformant en *dextrine*, et de modifier le glucose de manière à ce qu'il puisse pénétrer dans l'embryon et concourir ainsi à l'accroissement de ce dernier.

Mais, si, au lieu de rencontrer des circonstances favorables à la germination, la graine se trouve placée dans des conditions qui l'empêchent de se produire, si le sol est trop sec ou trop humide, si elle a pénétré à une trop grande profondeur où l'accès de l'air est difficile, cette graine, au lieu de germer, meurt, puis pourrit et disparaît. Mais avant de disparaître complétement, les cellules qui font partie de l'embryon, ayant en quelque sorte conscience de l'impossibilité dans laquelle elles se trouvent de pouvoir continuer à vivre, produisent alors des germes qui doivent hâter leur décomposition, et ce sont ces germes qui, en se développant sous forme de moisissures, envahissent la substance contenue dans le grain, la transforment de manière à ce qu'elle peut être brûlée par l'air, ce qui a pour résultat de restituer à l'atmosphère, sous forme d'acide carbonique et d'eau, les matériaux qui entraient dans sa constitution.

Envisagés sous le rapport de leur mode de nutrition, les végétaux ne paraissent devoir leur développement qu'à deux formes différentes de végétation, que l'on peut désigner sous les noms de *végétation pharénogame* et *végétation cryptogame*. Dans le premier mode, les végétaux vont puiser dans le sol les éléments nécessaires à la constitution de leurs tissus, dans le second, ils empruntent leur subsistance à des organismes déjà formés, ou à des liquides déjà élaborés dans d'autres êtres organisés, et qu'ils n'ont qu'à modifier pour pouvoir se les assimiler. Mais en examinant avec soin la manière dont s'opère la nutrition dans les plantes, on est conduit à reconnaître que les deux modes dont nous venons de parler, et qui paraissent si différents, rentrent l'un dans l'autre, qu'il n'existe réellement dans le règne végétal qu'un seul moyen de croître et de se développer, et ce moyen consiste à emprunter les éléments de nutrition à des substances organiques préalablement formées, ou en d'autres termes, que la nutrition de toutes les plantes est réellement parasitaire, et un grand nombre de végétaux phanérogames, tels que le gui et les orobanches, sont évidemment soumis à ce régime.

Nous venons de dire que dans les premiers temps de son existence, l'embryon se nourrit

aux dépens de la substance organique accumulée dans la graine, et qu'il se borne alors à modifier cette substance de manière à la rendre assimilable. C'est au moyen de cette subtance rendue soluble que la plante parvient à développer les organes qui lui permettent de remplir ses diverses fonctions; et ce n'est qu'après avoir acquis un certain degré de force et de consistance, que ses racines peuvent aller puiser dans le sol les aliments qui lui deviennent nécessaires après que ses réserves sont épuisées. Toujours est-il que dans les premiers temps de sa vie, la plante a une existence complétement parasitaire, et il nous reste à prouver que ce mode de nutrition persiste pendant tout le cours de sa vie.

L'expérience a prouvé que les substances qui suffisent au développement des végétaux, sont des sels solubles, ou rendus tels par la présence de l'acide carbonique qui facilite leur dissolution. Les carbonates sont chargés de fournir le carbone qui entre comme partie essentielle dans la constitutiondes tissus, les azotates fournissent l'azote, les phosphates le phosphore, les sulfates le soufre et l'eau l'hydrogène et l'oxygène qui leur sont aussi nécessaires. Quant aux métaux qui entrent également dans la constitution de tout tissu végétal, ils font partie, à l'état de bases, des sels que nous venons de mentionner et auxquels le végétal a recours pour faire pénétrer dans son intérieur tous les éléments nécessaires à sa constitution. Mais pour parvenir dans l'intérieur de la plante, ces sels doivent avoir subi un mode particulier de décomposition, car on ne les retrouve en nature dans aucune partie du végétal. Il est bien évident, d'après cela, que le végétal possède une force analytique ou de décomposition, en vertu de laquelle il parvient à désunir des éléments puissament reliés entre eux par la force de l'affinité, et en outre qu'il a à sa disposition une force synthétique ou de combinaison qui lui permet de réunir sous une autre forme ces éléments, de manière à constituer ces matières organisées que l'on trouve dans la graine et qui sont, ainsi que nous l'avons dit, le véritable aliment de la plante, alors que l'état de faiblesse dans lequel elle se trouve ne lui permet pas d'aller puiser au dehors sa nourriture. De même que l'enfant, au sortir du sein de sa mère, trouve dans le lait de cette dernière tous les matériaux qui devront lui être fournis par les aliments dont il fera usage plus tard, de même la plante rencontre à l'origine dans la graine les principes de nutrition qu'elle devra elle-même produire pour continuer à se développer.

Il est actuellement une question importante qui reste à résoudre. Où se trouve le lieu dans lequel la matière inerte s'organise? Où est situé le laboratoire dans lequel la substance brute va se transformer et devenir de la matière organisée et vivante? On croit généralement que cette métamorphose s'opère daus les feuilles des végétaux, et que la lumière est l'agent indispensable pour qu'elle puisse avoir lieu. Telle n'est pas notre manière de voir: nous croyons que la lumière n'est pas nécessaire à la nutrition des plantes, lesquelles croissent aussi bien pendant l'obscurité de la nuit qu'à la clarté du jour, et nous pensons que le lieu où s'accomplissent les métamorphoses dont nous venons de parler se trouve à l'abri de la lumière, et situé dans les racines de la plante où la force vitale a concentré son action.

Voici les raisons sur lesquelles s'appuie notre opinion, basée à la fois sur la théorie et sur la pratique agricole.

On sait que les racines de certains arbres qui végètent au milieu des roches les plus dures et les plus compactes finissent à la longue par les désagréger, les réduire en poussière, afin de trouver dans leurs débris les matériaux qui doivent servir à la nutrition du végétal dont elles font partie, et le laboureur, qui, à l'aide de sa charrue, triture le sol qu'il veut ensemencer, ne fait que faciliter aux plantes le travail qu'elles seraient obligées de faire si sa prévoyance n'avait rendu plus aisé l'accomplissement d'une fonction que la délicatesse de leurs organes ne leur eût pas permis d'accomplir si elles avaient été livrées à leurs propres forces.

Ces faits, à défaut de preuves directes, suffiraient à établir qu'il faut fournir à la plante des substances minérales très-divisées, pour qu'elle puisse les transformer en substances alimentaires.

Mais ces matériaux empruntés au règne inorganique, où les retrouve-t-on dans la plante? Partout et nulle part. Ils ont en quelque sorte disparu en se transformant dans l'organisa-

tion végétale. On est donc, par là, porté à penser que c'est dans les radicelles que la transformation s'est opérée et que c'est là le laboratoire dans lequel se produit la métamorphose par laquelle la matière brute devient de la matière organisée propre à la nutrition du végétal. Le dépôt de cette matière se produit aux lieux mêmes où elle s'est formée, c'est-à-dire dans la racine d'où elle est entraînée dans toutes les parties de la plante par l'eau appelée par le même organe qui la tient fixée au sol, et qui devient le véhicule des matériaux qui ont été élaborés sous l'influence de la force vitale.

Il est plusieurs faits d'observation journalière qui tendent à prouver que les matériaux devant servir à l'alimentation d'un végétal, se forment directement dans les radicelles, sans avoir besoin de l'intervention des organes foliacés. Il est bon nombre de plantes à racines tuberculeuses dans lesquelles on voit les tubercules croître et se multiplier, alors qu'il n'existe ni tiges ni feuilles qui permettent de rendre compte de leur accroissement. Ainsi dans le sceau de Salomon (*Convallaria polygonatum*), plante à rhizome souterrain, on voit à la fin de l'automne la tige située à l'extrémité du rhizome disparaître, et au printemps suivant, avant qu'aucune trace de végétation extérieure apparaisse, il se forme dans le sol un nouvel anneau à l'extrémité duquel va surgir une nouvelle tige, à la formation de laquelle doit subvenir la provision de matières accumulées dans la tige souterraine, dont on ne saurait attribuer la formation aux organes foliacés qui n'ont pas encore fait leur apparition.

Les tubercules de l'iris et de la pivoine se multiplient également en dehors de toute influence de la part des feuilles que l'on avait crues jusqu'ici indispensables à la préparation des substances alimentaires que l'on trouve distribuées dans les différents organes des végétaux.

Mais le principal argument que nous puissions présenter en faveur de l'opinion que nous soutenons, c'est celui que nous fournit l'examen de la manière dont se forment les tubercules de la pomme de terre (*solanum tuberosum*).

Le tubercule de la pomme de terre doit être considéré comme un amas de nourriture destiné au développement de l'être qui l'a produit. En effet, ce tubercule porte à sa surface un ou plusieurs bourgeons qui ne tarderont pas à se développer sous l'influence de l'aliment qui leur a été préparé à l'avance, et qui satisfait complétement à tous leurs besoins à une époque où ils se trouvent dans l'impossibilité d'aller puiser leur nourriture dans le sol. En effet, à mesure que les tiges et les feuilles se développent, on voit le sac alimentaire se vider, et ce n'est que lorsqu'il est presque complétement épuisé, que la plante émet des racines qui vont chercher dans le sol les aliments qui ne peuvent plus lui être fournis par le tubercule. Ce changement dans le mode d'alimentation de la plante n'en apporte aucun dans la manière dont elle végète, et elle continue à prendre de l'extension comme si elle avait encore à sa disposition une nourriture semblable à celle qui lui a servi pendant les premiers temps de sa vie.

C'est qu'il se forme continuellement dans ses radicelles de la fécule, et même cette formation est si abondante, qu'en quelques points de leur surface, il se produit des protubérances qui deviennent l'origine de nouveaux tubercules, lesquels portent les bourgeons qui sont chargés de produire de nouvelles générations semblables à celles dont ils sont issus.

Cette accumulation de nourriture dans la racine est d'autant plus remarquable qu'elle se produit à une époque où la plante a besoin de toutes ses ressources pour satisfaire aux exigences de la fructification. Peut-on raisonnablement admettre qu'au moment où la plante éprouve le plus de besoins, au lieu de faire servir à sa nutrition les aliments tout préparés, et qui sont contenus en ce moment dans ses tiges et dans ses rameaux, elle va les mettre en réserve pour des besoins à venir? Il est plus raisonnable de penser que ce sont les radicelles elles-mêmes qui sont chargées de la confection des aliments, et qu'à cette époque de l'existence de la plante, cette production est si abondante qu'une partie peut être mise en réserve.

Cette matière élémentaire ainsi élaborée dans les racines n'est pas toujours mise en dépôt dans des réservoirs séparés de la plante, et dans le but évident de la nutrition primordiale, car elle se trouve le plus généralement disséminée dans les différents organes où elle est reprise pour servir à ses besoins lorsque l'activité de la végétation vient à se ralentir. Ainsi

dans les plantes annuelles, on n'a pas occasion d'observer de dépôts particuliers de substance alimentaire, laquelle se trouve répartie dans les feuilles, ainsi qu'il est facile de s'en assurer en suivant avec attention le mode de formation et de développement d'un grain de blé. A l'origine, ce grain reçoit, comme toutes les autres parties du végétal, un aliment liquide qui est d'autant plus abondant que la végétation est elle-même plus active, mais peu à peu cette végétation se ralentit sous l'influence de la chaleur qui fait mûrir le grain, en même temps qu'elle dessèche les racines de la plante. C'est à ce moment même que l'on voit le grain grossir et prendre de la consistance en même temps que les feuilles qui garnissent la tige jaunissent et se dessèchent. On a, d'ailleurs, l'occasion d'observer que ce dessèchement procède de bas en haut, et que les feuilles situées à l'extrémité de la tige ne se flétrissent qu'au moment où le grain est parvenu à une complète maturité.

D'après ce fait qui paraît général, car on l'observe sur toutes les plantes annuelles, il nous paraît bien démontré que les substances qui entrent dans la composition du grain étaient contenues à l'état soluble dans les feuilles de la plante et qu'elles sont appelées dans l'intérieur du grain, précisément à l'époque où la végétation se ralentit et où elles acquièrent cette consistance nécessaire à leur conservation.

De toutes ces observations, on est en droit de tirer la conclusion suivante : Tout végétal se nourrit à la manière des plantes parasites, c'est-à-dire qu'après avoir constitué dans ses racines les matières qui doivent servir à sa nutrition, et par suite à son développement, il emmagasine l'excédant pour subvenir aux besoins des générations qui sont appelées à lui succéder.

Ce mode d'interprétation de la manière dont s'opère la nutrition chez les végétaux permet d'établir une comparaison, sous ce rapport, entre le règne végétal et le règne animal. Chez les végétaux, les racines jouent le même rôle que le tube intestinal chez les animaux, avec cette seule différence que les aliments sont formés de toute pièce dans les racines, où ils prennent la forme nécessaire à l'assimilation, tandis que dans l'estomac des animaux ils pénètrent tout formés, et que là ils ne subissent qu'un simple changement d'état à la suite duquel les matières nutritives rendues solubles peuvent pénétrer dans le sang, lequel est chargé de les distribuer aux divers organes, au développement desquels elles doivent concourir.

Les feuilles des végétaux ne sauraient donc être considérées comme le laboratoire dans lequel s'élaborent les substances nutritives des végétaux, elles ne sont que le lieu dans lequel se modifient ces substances, qui y prennent de la consistance et y deviennent même insolubles par le fait de la transpiration. D'après cette manière de voir, les feuilles ne présenteraient aucune analogie avec l'estomac des animaux, et elles devraient plutôt, ainsi qu'on le fait ordinairement, être comparées aux poumons de ces derniers, car c'est par l'intermédiaire des feuilles que s'opère la respiration des plantes, laquelle consiste, comme l'expérience le démontre, en un simple dégagement des gaz qui n'ont pas trouvé d'emploi dans la confection des matières destinées à l'alimentation. Tandis que les animaux ne restituent à l'atmosphère que de l'acide carbonique, les végétaux lui rendent ce gaz, mais, en outre de l'oxygène, et cette différence peut s'expliquer facilement. Les plantes font pénétrer dans leur intérieur les sels qu'elles trouvent en dissolution dans l'eau, et ne s'approprient qu'une partie des éléments qui les composent; ainsi les azotates sont chargés de fournir l'azote, les phosphates le phosphore, les sulfates le soufre, les carbonates le carbone, et par le fait de la décomposition que subissent ces sels dans l'intérieur de la plante, l'oxygène qui entre dans leur composition est mis en liberté, et n'étant point utilisé en totalité par le végétal, se dégage dans l'atmosphère par les orifices que lui offrent les stomates dont les feuilles sont criblées. L'oxygène n'est pas le seul gaz dont la plante se débarrasse ainsi. L'acide carbonique qui se trouve également en excès dans son intérieur, sort par les mêmes voies, mais dans des circonstances différentes. Ce gaz qui a servi à maintenir en dissolution une partie des substances qui doivent pénétrer dans l'intérieur du végétal, une fois qu'il a rempli cette fonction, se dégage, et ce dégagement a lieu pendant l'obscurité de la nuit, tandis que l'absorption de ce gaz qu'on observe pendant le jour a pour but d'expulser l'oxygène qui a besoin de cette intervention pour pouvoir être mis en liberté. D'après cela la

respiration des végétaux peut être assimilée à celle des animaux, et elle constitue une fonction aussi indispensable à la vie des unes que des autres. En effet, lorsqu'il arrive que par une circonstance quelconque, cet échange ne parvient pas à s'effectuer, la plante ainsi que l'animal périssent asphyxiés. On peut faire mourir une plante en recouvrant ses feuilles d'une couche de vernis, de même qu'on la fait périr en la dépouillant complétement de ses organes foliacés ; elle meurt dans l'un et l'autre cas par asphyxie; car dans ces circonstances l'échange des gaz extérieur et intérieur ne saurait avoir lieu.

L'analogie que nous avons cherché à établir entre le mode de nutrition des animaux et des végétaux existe encore dans la manière dont s'effectue leur respiration, et la ressemblance si frappante qui se manifeste dans l'accomplissement de deux fonctions si importantes à l'entretien de la vie nous conduit à mieux concevoir comment la vie animale se rattache à la vie végétale par des relations si intimes, que le passage de l'une à l'autre peut se produire sans que la nature soit obligée de déroger à ses habitudes, qui consistent à ne pas procéder par bonds et par sauts.

Cette digression, qui semble nous éloigner du but que nous nous sommes proposé, nous y ramène directement. Car en quoi consiste, suivant nous, la fermentation? Dans la décomposition d'une substance organique par un végétal cryptogamique lequel fait servir à son développement les produits qu'il est parvenu à soustraire à la substance fermentescible. Il y a donc une corrélation entre le développement d'un de ces êtres et la destruction complète de l'autre, et il était nécessaire de faire connaître comment cette corrélation est parvenue à s'établir. La fermentation ne doit plus être envisagée sous le point de vue restreint sous lequel on la considérait à l'origine, ce n'est pas un fait spécial, particulier, c'est un phénomène général qui se rattache à une grande loi de la nature, qui a voulu que la vie se continuât aux dépens des existences qui ont précédé, et qui doivent céder la place à celles qui sont appelées à leur succéder.

Mais ici se présente une question que l'on doit encore résoudre avant d'aborder l'étude des modifications que font subir aux substances organiques les ferments qui paraissent se développer dans leur intérieur. Les germes de ces ferments proviennent-ils de l'atmosphère, où ils seraient maintenus en suspension jusqu'à ce qu'ils viennent à rencontrer des circonstances favorables à leur évolution, ou bien sont-ils produits dans les substances mêmes dont ils sont chargés de modifier la constitution?

Pour nous, qui considérons la fermentation comme le résultat d'une action physiologique, nécessaire à l'accomplissement de certaines fonctions, celle, entre autres, qui consiste à restituer à l'atmosphère les éléments dont l'organisation s'est momentanément emparée, et qui croyons, en outre, que dans cette circonstance l'organisme procède par les mêmes moyens dont il a fait usage pour se constituer, nous somme porté à admettre que les ferments sont engendrés dans les cellules, et servent tantôt à constituer les produits qui entrent dans la constitution de l'être organisé, tantôt à les détruire et à les faire disparaître. Cette opinion se trouve du reste confirmée par des expériences directes qui nous ont appris que les ferments prennent naissance dans les organes qu'ils sont chargés de modifier.

Pour bien nous rendre compte du double rôle que jouent les ferments dans la nature organisée, nous allons prendre comme sujet d'étude un de ces ferments bien connus, qui agissent de manière à amener la substance organisée avec laquelle il se trouve en rapport, à une forme qui lui permet d'être brûlée au contact de l'oxygène de l'air, en produisant la quantité de chaleur nécessaire à l'accomplissement de certaines fonctions que l'être organisé doit remplir. Notre exemple, nous allons le puiser dans l'examen des fruits qui, à l'époque de leur maturité, sont susceptibles d'éprouver deux espèces de modifications dues à deux ferments particuliers, dont l'un n'est que le produit de la sécrétion de l'autre. L'un de ces ferments est la *levûre de bière*, laquelle est susceptible de développer la fermentation alcoolique en dédoublant le sucre en alcool et acide carbonique; l'autre est la *pectase*, qui transforme la pulpe du fruit en sucre et en une matière albumineuse, dont la nature n'est pas encore bien connue, mais que l'on parvient facilement à extraire des fruits qui éprouvent un commencement de décomposition que l'on désigne sous le nom de blétissement.

Lorsqu'on détache une poire de l'arbre quelque temps avant qu'elle soit parvenue à l'état

de maturité, on observe que la pulpe solide qui compose ce qu'on nomme la chair du fruit, est formée en presque totalité par une substance qui a été étudiée par divers chimistes, en particulier par M. Fremy, qui lui a donné le nom de *pectose* (1). Lorsqu'on goûte ce fruit encore vert, on le trouve dur, coriace, d'une saveur acerbe peu agréable au goût. Une tranche très-mince de cette pulpe placée sur l'objectif du microscope ne présente qu'un assemblage de cellules remplies d'une substance amorphe dans laquelle on ne peut découvrir le moindre globule organisé auquel on puisse attribuer le rôle de ferment. L'analyse chimique ne signale aucune trace de sucre dans cette pulpe non encore parvenue à l'état de maturité. Cette poire, abandonnée elle-même au contact de l'air, se dessèche et finit par moisir lorsqu'elle est placée dans un lieu humide.

Si au lieu de prendre une poire quelque temps avant qu'elle soit parvenue à maturité, on attend que ce fruit soit mûr pour le détacher de l'arbre qui le porte, les propriétés qu'il a acquises sont tout à fait différentes de celles que nous venons de signaler; sa chair est tendre et savoureuse, et la présence du sucre se révèle par le goût que possède le fruit. C'est que pendant la maturation de ce fruit, il s'est opéré un changement complet dans la nature de la substance qui composait à l'origine son parenchyme. La pulpe dont il était formé s'est dédoublée en sucre et en une matière albumineuse, molle, soluble, que l'on peut facilement se procurer en malaxant des poires blettes dans l'eau, en filtrant et précipitant la liqueur filtrée au moyen de l'alcool. Si l'on examine au microscope une tranche mince de ce fruit parvenu à maturité, on observe alors quelques globules de ferment engagés dans l'intérieur des cellules, mais pour que l'action de ce ferment puisse s'exercer et donner naissance à la fermentation alcoolique, il faut que le blétissement soit plus avancé, et que les cellules qui contiennent le ferment soient parvenues à se rompre; c'est ce qui a lieu au bout de quelques jours pendant lesquels le fruit s'est ramolli au point de pouvoir être écrasé facilement, et c'est dans cet état qu'on le met dans des cuves où il ne tarde pas à donner naissance à la fermentation alcoolique. Si on avait laissé l'action de la *pectase* se continuer pendant un temps plus long, toute la matière solide du fruit se serait liquéfiée et aurait constitué un jus sucré et albumineux dans lequel la fermentation alcoolique n'aurait pas tardé à s'établir, sans qu'il eût été nécessaire, pour la provoquer, d'écraser les fruits; mais dans ce cas la fermentation putride qui commence à avoir lieu, peut communiquer au liquide une saveur désagréable que l'on prévient en écrasant le fruit avant que la transformation complète de la pulpe se soit opérée.

Nous voyons, dans cette circonstance, la poire éprouver deux genres de modifications dues l'une et l'autre à l'action d'un ferment d'espèce particulière, l'un qui est soluble, la *pectase*, que l'on peut isoler par le procédé mis en usage pour obtenir les ferments solubles, l'autre insoluble et figuré qui n'est autre que la levûre de bière, dont l'apparition dans le fruit coïncide avec la présence de la *pectase*, qui n'est en réalité qu'une sécrétion du ferment alcoolique, et dont le but est de rendre soluble la pulpe du fruit afin de lui faire subir sa dernière transformation.

Ce qu'il y a de certain, c'est que le ferment alcoolique demeure inerte jusqu'au moment où la pectase ayant transformé la pulpe et brisé les cellules qui le contiennent, ce ferment se trouve mis en rapport avec la matière sucrée qu'il fait fermenter. L'action de la pectase ne doit être considérée que comme un acte préparatoire à la fermentation alcoolique, et c'est là ce qui explique l'usage où l'on est de laisser pendant quelque temps en tas, les pommes et les poires avec lesquelles on veut préparer une liqueur fermentée. Le ferment pectosique

---

(1) Nous proposons de donner à la substance qui forme la pulpe du fruit non parvenu à maturité le nom de *pulpose*. Nous nous sommes assuré que cette substance contient de l'azote et que c'est par suite de son dédoublement qu'elle se transforme en sucre et albumine. Si on traite par l'alcool le jus extrait de la pulpe avant la maturité, on ne parvient pas à en extraire la moindre quantité de sucre; mais si l'on fait subir la même opération au jus du fruit mûr, on en précipite de l'albumine en même temps que du sucre se retrouve dans la dissolution alcoolique. Du reste, la même transformation peut se produire sous l'influence de la chaleur. En faisant bouillir dans l'eau la pulpe d'un fruit encore vert, cette pulpe se ramollit et l'on constate dans le liquide la présence du sucre.

continue alors son action, et transforme plus complétement la pulpe en sucre et matière albumineuse, ce qui a pour résultat de donner naissance à une plus grande quantité de sucre, de faciliter la rupture des cellules et de mettre ainsi le ferment alcoolique en liberté.

Ceci explique encore pourquoi des fruits non arrivés à leur complète maturité ne commencent à éprouver la fermentation alcoolique qu'après un certain temps de séjour dans une éprouvette placée sur le mercure. Comme l'oxygène de l'air n'intervient aucunement dans la maturation des fruits, le même effet se produit encore bien que ces derniers se trouvent placés dans l'acide carbonique.

La transformation qui s'opère dans le grain de raisin, est tout à fait de même nature que celle qui se produit dans les fruits que nous venons de mentionner. Avant l'époque de la maturité, la substance contenue dans le grain se compose d'une matière dure, opaque, de saveur aigre, ayant la plus grande analogie avec la pulpe d'une poire ou d'une pomme avant leur maturité. Au moment où le grain s'éclaircit, ce grain subit une transformation complète dans sa substance, sous l'action d'un ferment qui a pris naissance dans son intérieur, et se change, sous cette influence, en sucre et en cette matière albumineuse dont nous venons de parler. Le ferment soluble, qui n'est qu'une sorte de diastase, accompagne toujours la formation du ferment figuré, lequel n'entre en fonction que lorsque les cellules dans lesquelles il est retenu captif auront été brisées par l'action du ferment soluble, dont l'œuvre ne sera complète que lorsque la pulpe du fruit se sera entièrement transformée en matière soluble, c'est-à-dire en sucre et en albumine. Alors le ferment figuré, qui se nourrit d'albumine, peut se développer et manifester sa vitalité en transformant le sucre en alcool et acide carbonique, et en donnant naissance à tous les phénomènes qui caractérisent la fermentation alcoolique. Mais dans ce cas, comme dans tous ceux que nous avons précédemment mentionnés, le ferment soluble procède du ferment figuré, et c'est une règle qui nous paraît générale que les ferments solubles sont sécrétés par les ferments insolubles, et qu'ils ont pour mission de préparer la voie dans laquelle l'activité de ces derniers peut s'exercer.

C'est un fait déjà fort remarquable que cette génération, dans les cellules d'un fruit, d'un ferment qui peut se développer sous forme d'un végétal cryptogame, n'ayant aucun rapport de forme ni de composition avec celui qui l'a engendré. Mais c'est un phénomène bien plus extraordinaire que celui que présente une glande animale produisant un germe végétal, qui, par suite de son développement, donne naissance à une de ces végétations que l'on a fréquemment occasion d'observer dans les liquides animaux qui ont été sécrétés en même temps. C'est particulièrement ce qui a lieu dans la sécrétion du lait par les glandes des mammifères. Quand on observe au microscope le lait que l'on vient d'extraire des mamelles d'un mammifère, on y découvre à peine quelques globules organisés, mais dont le nombre augmente considérablement, en même temps qu'on s'éloigne de l'instant où le liquide a été puisé dans la glande. Ces globules constituent un ferment figuré, dont l'action première consiste à faire disparaître l'alcalinité naturelle du lait et à la remplacer par une réaction acide due à la présence de l'acide lactique, qui doit son origine à la transformation du sucre de lait en cet acide. L'acide lactique ainsi formé coagule le caséum tenu en dissolution dans le liquide alcalin, et dans le coagulum ainsi produit, lequel entraîne les globules du ferment, se développe une végétation cryptogamique, celle du *penicillium glaucum*, dont les tigelles, d'apparence soyeuse, viennent continuer leur existence en se portant à la surface du caséum, afin de se mettre en rapport avec l'air qui leur est devenu indispensable à cette période de leur existence.

La transformation qu'éprouvent les germes engendrés dans l'économie animale et qui donnent naissance, en se développant, à des végétaux cryptogames, chargés de désorganiser les substances aux dépens desquelles ils se nourrissent, tend à faire croire que tout ferment est animé d'une vie purement végétative, et ce passage de la vie animale à la vie végétale est un fait assez curieux pour avoir mérité de fixer l'attention de savants physiologistes.

Turpin ayant soumis le lait à l'observation microscopique, vit qu'il contenait des globules nageant dans son intérieur, et la suite de ses observations le conduisit à admettre que ces globules possèdent une vie propre, durant le cours de laquelle ils absorbent les substances

au milieu desquelles ils se trouvent placés, et finissent par se développer sous forme de végétal.

En suivant pendant tout le cours de leur existence les globules que contient le lait, Turpin remarqua que ces globules déterminent la coagulation du liquide au milieu duquel ils sont placés, qu'ils se fixent dans l'intérieur du coagulum qu'ils ont contribué à former, et lorsqu'ils trouvent réunies les conditions favorables à leur développement, ils ne tardent pas à se gonfler et à germer de plusieurs côtés à la fois, de la même manière que germent les séminules vésiculeuses des conferves et des champignons. D'autres fois le globule vésiculeux se rompt sur un ou deux points pour laisser passer des bourgeons qui peu à peu s'allongent, et finissent par devenir de petites tiges incolores, diaphanes, articulées, rameuses, tubuleuses, et dans l'intérieur desquelles on découvre une granulation composée de grains très-fins.

Le long de ces tigelles, ordinairement couchées et enchevêtrées les unes dans les autres, on voit s'élever, de distance en distance, d'autres tiges très-courtes qui se terminent par un nombre variable de petits rameaux très-rapprochés et disposés comme un pinceau ouvert ou comme une inflorescence en ombelle.

D'après le détail de ses observations, on ne peut mettre en doute que Turpin n'ait assisté à la métamorphose si remarquable d'un germe provenant d'un animal, et qui se développe sous forme d'un végétal, de l'espèce de ceux qu'on observe sur les matières organiques en décomposition et que l'on désigne sous le nom de moisissures; aussi ce savant observateur fait-il la remarque suivante : Des globules organisés, formés sous l'influence de forces animales et dans le laboratoire vivant de certains tissus de mammifères, des globules destinés à s'étendre, à germer et à se transformer en de véritables végétaux dès qu'ils changent de milieu, m'ont étonné et m'ont semblé une des choses les plus curieuses de l'organisation. Là se trouve une sorte de chaîne qui lie les deux grands embranchements du règne organique, comme déjà ce règne s'enchaînait à l'inorganique par la formation de nombreux cristaux de toute espèce que l'on observe dans le creux et dans les interstices des organes élémentaires et des tissus végétaux et animaux.

Cette transformation de la matière organisée animale en matière organisée végétale, devait à juste titre étonner le savant observateur qui l'avait vue s'opérer sous ses yeux, et qui l'avait suivie dans ses différentes phases. Si d'un côté elle lui permettait de rendre compte du développement du *penicillum glaucum* à la surface de la substance d'origine animale, elle lui présentait une singulière dérogation aux lois de la nature, qui n'est pas dans l'usage de faire dériver ainsi de leur direction primitive, les germes qu'elle a destinés à produire des organismes, soit végétaux, soit animaux.

A la suite de ses observations, Turpin a reconnu que le phénomène que lui avaient présenté les globules du lait n'était pas un fait isolé, exceptionnel, mais bien une loi générale de la nature, qui exerce son empire aussi bien dans le règne animal que dans le règne végétal, et qui veut que, dans l'un et l'autre de ces règnes, tout être que la vie a abandonné ou dans lequel elle est seulement affaiblie, doit disparaître sous l'action d'une végétation cryptogamique. C'est ainsi que ce savant a été conduit à admettre que le végétal parasite, le *botrytis bassiana*, qui fait périr le ver à soie, provient de germes qui ont pris naissance dans son organisation, de même qu'il attribue à la végétation des globules du lait, dans l'intérieur même des mamelles, cette maladie, qu'on désigne sous le nom de *poil*, laquelle résulte du développement du *penicillum* dans l'intérieur des organes sécréteurs du lait.

On peut attribuer à la même cause la formation des végétaux cryptogamiques qui apparaissent à la surface du corps de l'homme, quelque temps après sa mort, et qui lui communiquent cette teinte verdâtre et livide, laquelle est due au développement de germes sécrétés par les cellules dont sont formés ses organes, lesquels, avant de périr complétement, donnent naissance aux germes de destruction chargés d'amener promptement la dissolution de son cadavre.

Ces ferments végétaux, qui prennent naissance aussi bien dans l'organisation animale que dans l'organisation végétale, n'auraient-ils pour but que de la détruire, ou bien, au contraire, jouiraient-ils du double privilége de concourir à l'entretien de la vie avant de contribuer à faire disparaître les êtres dans lesquels ils ont pris naissance? Le ferment qui existe

dans le grain de blé et qui fait fermenter la farine qu'on en extrait est-il le même que celui qui détermine dans la graine le changement de la fécule en sucre, et la transformation de ce dernier en alcool, lequel, en brûlant, produit la chaleur nécessaire à la germination? Le ferment qui produit ces effets doit être le même, si on en juge par la nature des produits auxquels il donne naissance. Le ferment qui dans les animaux détermine la transformation de l'amidon en sucre, est le même que celui qui change ce dernier en alcool, lequel sert à développer la chaleur nécessaire à la conservation de leur existence. De telle sorte qu'il est naturel d'attribuer à un même agent les modifications de la matière qui tendent à un même but, c'est-à-dire à la conservation de la vie, mais il faut les distinguer de ceux qui ont pour but de désorganiser l'individu arrivé au terme de son existence. Ainsi, sous ce rapport, la levûre de bière, le *torula cervisia* diffère complétement par sa forme et son mode de développement du *penicillum glaucum*, et les produits auxquels ils donnent naissance, par le fait de leur végétation, obligent à reconnaître l'existence de plusieurs ferments distincts auxquels la nature a assigné des rôles différents. Mais ce qu'on est également forcé de reconnaître, c'est que, dans tous les cas, ce sont les cellules vivantes qui sécrètent les ferments dont la nature peut varier suivant les effets qu'elles se proposent d'obtenir. La sécrétion des ferments doit donc être considérée comme un acte physiologique résultant de la vie des cellules, et comme cette vie persiste quelque temps après celle de l'individu dont elles font partie, c'est pendant cette période de leur existence indépendante, qu'elles sécrètent des ferments qui ne présentent pas les mêmes caractères et ne possèdent pas les mêmes propriétés que ceux qui ont été produits pendant la vie de l'individu.

La vie est une force de nature toute spéciale, qui réside essentiellement dans la cellule, et en vertu de laquelle cet organe élémentaire peut se nourrir, se développer et se reproduire de manière à donner naissance à une multitude de cellules, qui, obéissant à la loi d'organisation à laquelle elles sont soumises, se réunissent pour former les tissus qui entrent dans la composition des organes, lesquels, par leur ensemble, constituent l'être organisé. Pour mettre en jeu tous ces organes, pour subvenir aux besoins qu'ils éprouvent pour se maintenir en état de santé, afin de pouvoir acquérir leur complet développement, chaque cellule émet le ferment qui est capable de modifier les substances introduites dans l'économie, de manière à ce que ces dernières, en subissant certaines modifications, contribuent à l'entretien de l'ensemble, et concourent ainsi au maintien de ce qu'on peut appeler l'état normal. Si par suite de quelque circonstance accidentelle la vie d'un de ces organes vient à s'affaiblir, les cellules qui le composent changent leur mode de sécrétion et émettent alors des ferments qui ont pour mission de faire disparaître l'organe affaibli, afin qu'il puisse se séparer et ne pas apporter de perturbation dans le jeu de l'ensemble. C'est ainsi que dans un arbre, lorsque quelque circonstance particulière a eu pour effet de diminuer la vitalité de quelques-unes de ses parties, dans ce cas, les cellules qui entrent dans la composition de l'organe altéré, émettent des ferments de décomposition qui le transforment en bois mort, que le moindre accident peut détacher de l'arbre qui le porte; ce qui a pour effet de restituer au végétal, toute sa vigueur et de faire que la totalité de sa sève est employée à nourrir la partie saine du végétal. De même dans l'économie, lorsqu'un choc violent ou toute autre circonstance vient à léser quelque organe et à l'amener dans un état tel qu'il ne peut plus concourir à la vie de l'ensemble, les cellules qui le composent et dont la vitalité est affaiblie émettent alors des ferments de décomposition qui donnent naissance à une maladie que l'on désigne sous le nom de gangrène, dont les effets consistent à désorganiser complétement l'organe lésé, afin de le séparer du corps pour lequel il n'est qu'un embarras et une cause de malaise perpétuel. Souvent l'art est obligé de venir au secours de la nature pour opérer cette séparation, qui, dans la plupart des cas, est indispensable à la conservation de l'existence, et que la nature n'est pas toujours capable d'effectuer si on ne vient pas à son aide.

Lorsque, par suite de la vieillesse, la vie s'affaiblit dans tous les organes, on voit les ferments de décomposition naître de toute part et engendrer des plaies, des eschares qui ne font que hâter le moment où la force qui communiquait le mouvement à l'ensemble sera complétement éteinte. Mais il arrive souvent que lorsque l'organisme paraît fonctionner

régulièrement et qu'il se trouve en apparence dans son état normal, il soit envahi subitement par des germes de désorganisation dont l'origine tient à des causes qui ne nous sont pas parfaitement connues et dont les ravages ne peuvent être que difficilement combattus, surtout lorsque ces germes sont parvenus dans le sang où ils trouvent réunies les conditions favorables à leur développement. C'est ce qui a lieu dans la variole et dans la fièvre typhoïde. Dans l'un et l'autre cas, le ferment désorganisateur est né dans l'organisme; mais, dans la variole, le ferment, après s'être nourri aux dépens des éléments du sang dont il a altéré la composition, vient achever son évolution à l'extérieur et produire à la surface du corps des pustules qui contiennent de nouveaux germes, lesquels sont capables de propager l'infection. Dans la fièvre typhoïde, le développement du germe a complétement lieu dans l'intérieur du corps, en sorte que l'infection ne peut se transmettre que par le contact des matières provenant de l'individu atteint de la maladie, et sous les étreintes de laquelle il succombe généralement lorsqu'on ne parvient pas à entraver la marche du germe destructeur.

Lorsque par une circonstance quelconque la vie a disparu d'un corps organisé et qu'il se trouve réduit à l'état de cadavre, à ce moment la vie cellulaire persiste encore, les cellules peuvent encore fonctionner et sécréter des ferments putrides qui doivent amener sa rapide destruction, afin de rendre à la terre et à l'air les substances minérales que l'être organisé leur avait empruntées pour subvenir aux besoins de son existence. Toutes ces taches de différentes couleurs qui ne tardent pas à recouvrir le corps privé de vie, ne sont que les myceliums de végétaux cryptogames dont le développement a pour effet d'entraîner la prompte décomposition des organes dans lesquels ils ont pris naissance. Aussi, pour entraver ces végétaux dans leur œuvre de destruction, et pour conserver au corps la forme extérieure sous laquelle il se présentait à nous pendant sa vie, il suffit d'imprégner ses différents tissus de substances capables d'arrêter le développement de la végétation cryptogamique, qui, sans cette précaution, ne tarderait pas à détruire tout le corps.

D'après ce que nous venons d'exposer, il est nécessaire de distinguer deux espèces de ferments, ceux qu'on peut désigner sous le nom de conservateurs, car ils servent à l'entretien et à la conservation de la vie, lesquels sont sécrétés par les cellules alors que l'être organisé est en pleine possession de son activité vitale qu'ils contribuent à maintenir, et ceux qu'on peut nommer désorganisateurs, qui sont également sécrétés par les cellules, mais lorsque la vitalité de l'individu s'affaiblit ou même lorsqu'elle paraît complétement éteinte. Ces deux espèces de ferments ne font, dans leur action si différente, qu'obéir à deux grandes lois de la nature qui a départi à chaque individu une limite de durée dans son existence, passé laquelle il ne saurait exister, et qui a voulu que tout organisme qui a cessé de fonctionner disparaisse pour faire place aux êtres qui sont appelés à lui succéder. La mission des ferments conservateurs a pour but de modifier les substances empruntées au dehors de manière à les rendre aptes à faire partie de l'économie en les rendant assimilables. Le rôle des ferments désorganisateurs se borne à détruire les substances organisées, afin de les faire servir à leur propre développement, et à les amener ainsi à un état sous lequel elles pourront être facilement brûlées par l'oxygène de l'air, de manière à pouvoir faire retour au monde inorganique sous forme d'acide carbonique et de vapeur d'eau.

C'est sous ce point de vue que nous envisagerons les différentes espèces de fermentations, et nous chercherons à faire voir qu'elles tendent toutes à l'un des buts que nous avons signalés, c'est-à-dire qu'elles contribuent à renfermer la matière organique dans un cercle qu'elle ne peut franchir et qu'elle parcourt indéfiniment, ne sortant d'un organisme que pour entrer dans un autre, où elle remplit de nouvelles fonctions, sans qu'il y ait pour elle ni cesse ni repos. C'est en enchaînant ainsi la vie à la mort que la nature parvient à conserver son éternelle jeunesse, et c'est par un échange continuel entre le monde minéral et le monde organique que la vie se perpétue à la surface de la terre, sans qu'il soit possible de prévoir une circonstance qui puisse suspendre cet échange, et par suite faire disparaître la vie de la surface de notre globe.

DE LA GARANCINE.

SON HISTOIRE. — SA PRÉPARATION. — SON EMPLOI.

Par M. A. Schultz.

La découverte de cet important dérivé de la garance est due à MM. Robiquet et Colin qui, les premiers, proposèrent de l'appliquer à la teinture des mordants; ils commencèrent à préparer, sous le nom de *charbon sulfurique*, un produit fait avec 3 kilogrammes de garance d'Alsace, sur laquelle ils versaient, par petites portions et en remuant, 750 grammes d'acide sulfurique à 66° Baumé. On laisse en contact pendant quarante-huit heures, on lave avec une suffisante quantité d'eau pour enlever l'acide sulfurique, on filtre et on fait sécher. Le charbon sulfurique, ainsi fait, donnait en teinture les résultats avantageux qu'on obtient de nos jours avec la garancine; mais sa préparation, peu pratique, présentait des irrégularités en travaillant en grand.

En 1828, après que MM. Robiquet et Colin eurent perfectionné leur produit, ils prirent avec M. Lagier un brevet et décrivirent leur procédé, qui consiste à dissoudre, par un lavage à l'eau froide, la gomme, les matières colorantes fauves et jaunes, et toutes les substances solubles de la garance. On ajoute à la pâte, ainsi transformée en fleur, de l'acide sulfurique à 60° Baumé, 40 kilogrammes pour 100 kilogrammes de garance en poudre, et on fait bouillir pendant deux ou trois heures au moyen d'un jet de vapeur; on lave la garancine plusieurs fois avec de l'eau pour enlever l'acide, on la soumet à l'action de la presse et on sèche.

Le procédé dont on se sert aujourd'hui est à peu près le même; au lieu de laver la garance avec de l'eau, on prend, pour 100 kilogrammes de garance en poudre, 1000 litres d'eau acidulée avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique; ces quantités d'acide varient de 1 à 4 kilogrammes. Après une macération de quelques heures, on décante, on filtre et on laisse fermenter les eaux de lavage pour transformer en alcool le sucre qu'elles contiennent. La matière pâteuse, ainsi obtenue, est ensuite mélangée avec de l'acide sulfurique et soumise à l'ébullition, ainsi que l'indique le brevet Lagier-Robiquet. On lave pour enlever entièrement l'acide, ce qu'on voit par la coloration rouge vineuse que prend la dernière eau de lavage. On exprime la pâte filtrée, et, après l'avoir séchée, on la broie; on a soin d'ajouter, pendant le broyage, du carbonate de chaux, afin de neutraliser l'acide sulfurique qui, malgré les lavages, est encore retenu par le ligneux.

Quelques fabricants de garancine préparent, depuis plusieurs années, ce produit en se servant d'acide chlorhydrique au lieu d'acide sulfurique; la garancine, ainsi préparée, a un rendement supérieur, mais ne donne pas des rouges aussi beaux que celle qui est préparée avec l'acide sulfurique.

Parmi les nombreux procédés, brevetés en Angleterre pour l'amélioration de la garancine, je ne citerai que ceux de Higgin et de Pincoff, Schunck et C[ie], dont les produits sont employés industriellement avec succès.

La garancine purifiée de Higgin donne un plus beau blanc et des nuances plus pures. On la prépare en ajoutant à 100 kilogrammes de garancine, empâtée avec de l'eau, l'arsénite de soude obtenu avec 3 kilogrammes d'acide arsénieux et 3 kilogrammes de cristaux de soude.

On fait bouillir ce mélange pendant une heure au moyen d'un jet de vapeur, on filtre et on lave jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'arsénite de soude dans la garancine. D'après M. Higgin, l'arsénite de soude détruit l'acide pectique, et les matières résineuses et fauves de la garancine.

La garancine, connue sous le nom de *pincoffine* ou *alizarine commerciale*, donne de très-beaux violets et ne charge presque pas le blanc des pièces, mais teint mal le noir, les puces et les rouges; on l'emploie souvent, par économie, mélangée avec de la garancine, qui sert alors pour aider à la teinture des mordants noirs, puces et rouges; on obtient par là des violets plus beaux que par la teinture en garancine seule. On ajoute quelquefois à la garancine, mêlée à la pincoffine, de l'alizarine artificielle.

On prépare la pincoffine, d'après le brevet anglais, en introduisant dans une chaudière close en fer, doublée intérieurement en bois, de la garancine bien neutre ou humectée avec de l'eau légèrement alcaline; on monte peu à peu la température, au moyen de la vapeur surchauffée à 300° Fahrenheit, température à laquelle la garancine reste soumise pendant quatorze heures. L'opération, prolongée au delà de quatorze heures, produira un bon effet.

Après le vaporisage de la garancine, on lave le produit avec de l'eau froide, on le soumet à l'action de la presse et on le sèche.

On peut aussi soumettre de la garance ou de la fleur à l'action de la vapeur surchauffée et les transformer après le vaporisage en garancine au moyen du procédé Lagier-Robiquet; cependant le brevet Pincoff-Schunck a soin d'ajouter qu'il est préférable de se servir, pour le vaporisage, de garancine aussi neutre que possible ou humectée avec une trace d'alcali.

La garance et la fleur sont améliorées en les soumettant à l'action de la vapeur surchauffée; comme pour la garancine, elle détruit les matières fauves et résineuses qui rendent les violets grisâtres (1).

En soumettant à l'action de la vapeur, surchauffée dans la chaudièrre close, de la garance acidulée, on obtient, d'après le brevet, des garancines supérieures à celles préparées à la manière ordinaire.

Garanceux. — La préparation du garanceux, avec les résidus des bains de teinture en garance et en fleur, est la même que celle de la garancine; la force du garanceux, comparativement à celle de la garancine, varie suivant le plus ou moins grand excès de fleur ou de garance qu'on a employé pour la première teinture et suivant le degré de température à laquelle la teinture a été faite. Le garanceux, étant bien pressé, contient $^1/_5$ ou $^1/_4$ de matière sèche, et représente $^1/_6$ à $^1/_9$ de bonne garancine.

M. Jean Fries faisait, en 1853 et 1854, chez MM. Hartmann et C^ie, à Munster, environ 300 kilogrammes de garanceux par jour.

Voici les résultats qu'il obtenait et qu'il m'a communiqués :

100 kilogrammes de résidu de garance et de fleur de garance égouttés sur un filtre, et traités par 13 kilogrammes d'acide sulfurique, donnaient 32 kilogrammes $^1/_2$ de garanceux pressé, qui représentaient 8 kilogrammes $^1/_2$ de garanceux sec; 1 kilogramme de ce garanceux pressé lui revenait à 20 centimes et remplaçait, pour tous les genres, 250 à 275 grammes de garancine sèche, de celle qu'on employait en Alsace à 2 fr. 75 le kilogramme, et qui était moins forte que celle dont on faisait usage à Rouen, à 3 fr. 50 le kilogramme.

Les résidus de la fabrication du rouge d'Andrinople ne valent rien pour la transformation en garanceux, parce que les toiles huilées épuisent beaucoup trop la matière colorante de la garance; le garanceux obtenu avec ces résidus paie à peine les frais de préparation.

Le garanceux bien préparé donne en teinture des résultats comparables à ceux que l'on obtient avec la garancine, en prenant les soins et les précautions nécessaires.

Il est important que le garanceux soit bien neutralisé pendant la teinture; j'indiquerai plus loin la manière de neutraliser les bains de teinture pour arriver à des résultats réguliers.

C'est seulement en 1839 qu'on commença, à Rouen, à employer la garancine pour la fabrication des mouchoirs, et, peu à peu, on créa, en France, l'article garancine, article qui permit aux imprimeurs de produire des effets de couleurs et des dessins jusqu'alors inconnus dans la fabrication des bons teints.

Mais ce sont surtout les perfectionnements suivants qui ont contribué à donner une grande importance à l'article garancine :

Emploi du blanchiment au savon de colophane;

Emploi des cachous et des résistes rouges (1841);

Application bien comprise de l'oxydation humide au moyen d'étendages permettant de régler régulièrement la chaleur et l'humidité nécessaires pour les différents genres de fabrication.

---

(1) *Traité des matières colorantes*, de M. Schützenberger, t. II, p. 152.

Emploi du chlorage au rouleau trouvé en même temps dans la maison Steinbach-Kœchlin et Daniel Eck, à Cernay, en 1846.

On se demande, aujourd'hui que l'application de la garancine est si facile, comment un produit qui a fait révolution dans la fabrication des indiennes et a acquis plus tard une importance si grande a pu rester tant d'années sans recevoir son application.

Cela tient à ce que son emploi réclamait des conditions complétement opposées à celles connues et nécessaires pour l'emploi de la garance. Dans les nombreux essais faits en Alsace, on obtenait, en sortant de teinture, des nuances beaucoup plus belles que celles de garance, en même temps un blanc plus pur, mais pas assez pour les produits que ce pays livrait à la consommation; aussitôt qu'on faisait usage de savon pour aviver les teintes et finir le blanc, les couleurs perdaient leur éclat.

En 1834, M. Lagier s'associa à la maison Thomas frères pour l'exploitation du brevet, daté du 28 mai 1828. Rendons-leur justice, c'est par leur courageuse persévérance et de nombreux sacrifices d'argent que l'emploi de la garancine a pris naissance et s'est propagé dans tous les pays, et, lorsqu'en 1840 leur produit fut réellement entré dans la consommation, les contrefacteurs s'en emparèrent.

Les perfectionnements que les producteurs de garance introduiront dans la culture et le rendement de la racine permettront à la garancine de soutenir la concurrence de l'alizarine artificielle.

Jusqu'à présent, la garancine, ainsi que les extraits de garance, donnent, pour bien des genres de fabrication, des résultats supérieurs à l'alizarine artificielle, et, lorsque la question de rendement sera résolue, la garancine, de même que les autres dérivés de la garance, ne seront pas supplantés par l'alizarine artificielle.

Les *eaux* dont les fabricants d'indiennes se servent contiennent généralement des sels calcaires en plus ou moins grandes quantités, selon les terrains qu'elles traversent; leur composition varie avec les pluies, les changements de température, la longueur de leur trajet, la puissance des courants et des chocs, et la nature des couches traversées.

Les eaux des rivières, de puits, de sources et de lacs, qui servent pour la teinture en garancine, se divisent en trois espèces :

1° L'eau pure;

2° L'eau calcaire, dont on précipitera entièrement la chaux au moyen de 1 gramme d'acide oxalique pour 10 à 12 litres d'eau;

3° L'eau calcaire, dont les vallées de la Normandie nous offrent un exemple et pour laquelle il faut 1 gramme d'acide oxalique pour précipiter la chaux de 3 à 3 litres $^1/_4$ d'eau, suivant la saison, tandis que, pour précipiter la chaux de l'eau de la Seine à Rouen, il faut 1 gramme d'acide oxalique pour 5 litres d'eau.

L'eau la plus avantageuse pour la teinture en garancine est l'eau calcaire n° 2; il n'est pas nécessaire de la corriger; on l'emploie telle qu'elle est fournie par la nature.

Quand l'eau qu'on emploie pour la teinture en garancine est fortement calcaire, comme celle des fabricants de Normandie, il est néessaire de la corriger en y ajoutant de l'acide oxalique.

La proportion d'acide oxalique à employer pour corriger de pareilles eaux dépend de la quantité de sels calcaires qui s'y trouvent, et doit être calculée de manière à ce qu'il reste $^1/_3$ de l'eau calcaire primitive dont la chaux n'a pas été précipitée.

Ainsi, pour corriger l'eau de Déville, il faudra prendre, pour 4 litres d'eau, 1 gramme d'acide oxalique. Voici l'analyse de l'eau qui exige cette correction, ainsi que l'analyse de l'eau de Darnetal, qui exige moitié moins de correction, de même que l'eau de la Seine à Rouen.

Analyse de l'eau de la rivière de Déville (près Rouen), prise chez MM. Girard et Cie, en mai 1854, faite par M. Girardin, professeur de chimie à Rouen.

EAU = 1 LITRE.

Bicarbonate de chaux...	0.21448
Chlorure de calcium...	0.05399
Chlorure de magnésium...	0.01400
Oxyde ferrique... / Alumine...	0.02020
Silice...	0.01055
	0.31322

Analyse de l'eau de Darnetal prise à sa source par M. Girardin.

EAU = 1 LITRE.

Bicarbonate de chaux...	0.117
Sulfate de chaux...	0.036
Chlorure de calcium...	0.014
Chlorure de magnésium...	0.010
Silice...	0.001
	0.178

Tableau des analyses des diverses eaux de Rouen.

(Extrait de l'*Annuaire des eaux de France.*)

SUBSTANCES FIXES	EAU de Seine.	SOURCES		EAUX DE				
		du Roule.	de Robec.	Darnetal.	Saint-Filleul.	Gaalor.	Notre-Dame.	Saint-Nicaise
Carbonate de chaux....	0.082	0.175	0.117	0.175	0.182	0.249	0.492	0.931
Sulfate de chaux......	0.939	0.008	0.036	0.008	0.032	0.070	0.154	0.617
Chlorure de sodium....	0.020	0.017	Traces.	0.017	0.004	0.009	0.057	0.091
Chlorure de magnésium.	0.007	0.014	0.010	0.014	0.014	0.014	0.030	0.067
Chlorure de calcium ...	0.016	......	0.014	......	......	0.003	0.046	0.042
Acide silicique.........	Traces.	Traces.	0.001	Traces.	......	Traces.	0.002	0.005
Nitrate de chaux.......	......	......	Traces.	......	......	......	Traces.	......
Matières organiques....	0.006	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.
	0.170	0.214	0.178	0.214	0.232	0.345	0.781	1.753

Les proportions que j'ai indiquées pour la précipitation par l'acide oxalique de la chaux des eaux de Déville, de Darnetal et de la Seine, sont conformes aux analyses ci-dessus.

On peut donc, sans être obligé d'avoir recours à l'analyse, connaître, par la précipitation, la quantité d'acide oxalique qu'il faut employer pour corriger les eaux calcaires.

Les eaux contenant par litre 0.10 grammes à 0.30 de sels calcaires ou exigeant, pour en précipiter entièrement la chaux, 1 gramme d'acide oxalique pour 8 à 3 litres d'eau, doivent être corrigées afin d'obtenir des couleurs vives et un blanc aussi peu chargé que possible.

En employant des garancines acides ou du garanceux en pâte, qui reste toujours plus ou moins acide, il faut ajouter de la craie au bain de teinture en se servant d'eau pure, et corriger ou ne pas corriger les eaux calcaires, suivant l'acidité de la garancine ou du garanceux et suivant les eaux plus ou moins calcaires qui servent à la teinture; ceci explique pourquo les fabricants de Mulhouse ajoutent pour le garanceux, ou pour des mélanges de garancine et de garanceux, 2 à 3 pour 100 de craie à leurs bains de teinture, et rendent par là calcaire leur eau pure.

Quand on se sert de garancines acides ou de garanceux, ou de garancine mêlée avec du

garanceux et d'eau pure ou légèrement calcaire, on chauffe, dans la cuve à teindre, la garancine avec la craie et la moitié de l'eau nécessaire pour la teinture à une température de 40 à 50° centigrades. L'eau chaude dissout l'acide qui se trouve dans le ligneux et permet à la craie de le neutraliser complétement; on ajoute, après la neutralisation, l'autre moitié d'eau, et on teint.

Les acides acétique, sulfurique, chlorhydrique et nitrique peuvent, aussi bien que l'acide oxalique, être employés pour corriger les eaux calcaires.

Voici dans quelles proportions il faut employer ces acides pour corriger l'eau calcaire de Déville.

Pour 1 litre d'eau, il faudra :

Acide acétique à 6 $^1/_2$ ou 7° Baumé.........	1 gramme.
Acide sulfurique à 66° Baumé...... 0^{gr}.20 à	0^{gr}.25
Acide oxalique........................... ...	0^{gr}.30
Acide chlorhydrique à 20° Baumé..........	0^{gr}.60
Acide nitrique à 36° Baumé .... 0^{gr}.60 à	0^{gr}.63

En prenant, pour 8 parties d'eau de Déville, 1 partie d'eau de chaux claire, qu'on laisse se déposer ou qu'on filtre, et, teignant dans l'eau claire ainsi corrigée, on obtient les mêmes résultats que lorsque la correction de l'eau est faite par les acides.

En se servant de biphosphate de chaux pour corriger l'eau de Déville, il en faut $^1/_2$ à 1 litre, à 6° Baumé, pour la correction de 100 litres d'eau.

La correction au biphosphate calcique donne les plus belles nuances; les rouges et puces sont moins jaunâtres et les violets moins gris; elle a été employée par M. E. Fries, chez MM. Girard et C^ie^, à Déville, ainsi que les corrections par les acides indiquées ci-dessus.

Comme pour la garancine, la teinture en alizarine artificielle, en extrait de garance et en fleur, donnera de meilleurs résultats avec une correction calcaire ou acide, suivant la composition de l'eau dont on se sert.

Pour les eaux de la première et de la deuxième espèce, on ajoute de la craie aux bains de teinture en teignant en alizarine artificielle et en fleur.

M. J. Wagner se servait, en 1857, chez M. Jean-Jacques Zurcher et Comp., à Cernay, d'un mélange de chlorure de calcium et de sulfate de soude pour teindre en garancine avec l'eau pure dont il se servait.

Les teintures en garance d'Avignon, pour les eaux n^{os} 1 et 2, se font sans aucune addition de craie, cette garance en contenant suffisamment pour donner des couleurs qui supportent les savonnages.

Pour les eaux de la troisième espèce, une demi-correction acide est utile en se servant de garance, de fleur, d'extrait de garance et d'alizarine artificielle pour teindre.

Voici ce que dit M. Jean Reber relativement à la teinture en alizarine artificielle avec l'eau calcaire de la vallée de Déville (1) :

« J'ai pu remarquer, lorsque la teinture des nuances violettes en alizarine artificielle se fait dans une eau légèrement calcaire, que les tons, quoique un peu moins intenses, sortent avec plus de brillant. Je dis légèrement calcaire, car une dose trop marquée de carbonate de chaux appauvrirait trop les nuances et chargerait le blanc davantage. Ainsi, dans les eaux calcaires de nos vallées de la Normandie, qu'on a l'habitude de corriger avec une certaine dose d'acide, une demi-correction laisserait encore assez de carbonate de chaux pour produire l'effet voulu. »

A Manchester, la plupart des fabricants d'indiennes ont des eaux calcaires; pour les savonnages et pour toutes les opérations où l'eau pure est avantageuse, ils se servent de l'eau pure que la ville de Manchester leur fournit à un prix qui leur permet de faire d'importantes économies.

Pour les teintures en garancine, en fleur et en alizarine, la correction de l'eau se fait dans plusieurs établissements par des mélanges d'eau pure et d'eau calcaire.

---

(1) Voir le *Bulletin de la Société industrielle de Rouen* du 1er août 1873.

Le *sumac* qu'on ajoute souvent aux bains de teinture en garancine, lorsque le violet n'est pas associé aux couleurs, agit de différentes manières, suivant l'espèce d'eau qu'on emploie.

Une addition de 10 pour 100 de sumac à la garancine, en se servant de l'eau corrigée de Déville (troisième espèce) ou de l'eau calcaire non corrigée de la deuxième espèce, donne une économie de 30 pour 100 de garancine.

Avec l'eau pure, les résultats ne sont pas les mêmes.

L'acide gallique et l'acide tannique du sumac, n'étant pas en présence de la chaux, ont, pendant la teinture, une action nuisible sur les mordants; on obtiendra, par conséquent, des couleurs appauvries et moins vives en se servant de sumac ou d'autres astringents pour la teinture en garancine avec une eau pure.

L'addition de 10 pour 100 de sumac, pour la quantité correspondante de la matière colorante de la garance, de la fleur, de l'extrait de garance et de l'alizarine artificielle, produira, comme pour la garancine, une économie de 30 pour 100 en teinture; mais, pour les genres savonnés et avivés, cette addition est nuisible à la beauté des couleurs, le savon ternissant les teintes produites par les mélanges avec le sumac.

En ajoutant aux bains de teinture d'alizarine artificielle, mélangée ou non mélangée à la garancine, les proportions convenables de sumac et de quercitron, on obtient à peu près les mêmes résultats qu'avec la garancine additionnée des mêmes matières colorantes, en employant les eaux calcaires n° 2 et n° 3, et en faisant des genres qu'on ne savonne pas.

En teignant des pièces en garancine, on emploie environ 1 litre d'eau par mètre de calicot; il est évident qu'en teignant des échantillons, on sera obligé d'employer une quantité beaucoup plus grande d'eau; il faudra alors, pour teindre 1 mètre de calicot, 8 à 10 fois plus d'eau, d'où il résulte que les essais, faits en petit, ne peuvent s'appliquer aux pièces, parce que l'influence de cette grande augmentation d'eau donne des résultats tout autres, surtout lorsqu'on emploie des astringents avec la garancine ou des mélanges de garancine avec d'autres matières colorantes.

PROCÉDÉS DE TEINTURE EN GARANCINE EN EMPLOYANT DE L'EAU PURE.

Teinture des fonds rouges.

Pour une pièce de 100 mètres, on prend :

Garancine..................	2 kilogrammes.
Quercitron.................	700 grammes.
Lima......................	800 —

On chauffe pendant sept quarts d'heure ou deux heures jusqu'à 50° Réaumur.

On lave l'échantillon de saturation avec un échantillon de la pièce et, s'il y a lieu, on pousse la température jusqu'à 55 degrés et au maximum jusqu'à 60° Réaumur.

Une température élevée et une teinture trop prolongée donnent des rouges ternes.

On lave au traquet et au clapot.

Passage en son. — On délaie, dans de l'eau à 60° Réaumur, un double décalitre de son et on décante le liquide clair dans la cuve, où l'on passe six pièces de 100 mètres, pendant vingt ou trente minutes, à une température de 30 à 45° Réaumur.

Lavage et séchage. Chlorage à la râcle.

Teinture du violet avec noir et de l'article violet puce et rouge.

On teint à 60° Réaumur pendant cinq quarts d'heure à deux heures, suivant les dessin plus ou moins chargés, avec :

Alizarine Pinkoff..................	2 parties.
Garancine.........................	1 —

Quand le violet n'est associé qu'avec du rouge, on ajoute :

Alizarine artificielle...............	1 partie

Après la teinture, on lave au clapot-traquet.

Quand le violet est trop foncé, on savonne légèrement.

Teinture de l'article puce, violet, rouge et cachou.

Pour six pièces de 100 mètres d'un dessin passablement chargé, on prend :

Eau	800 litres.
Garancine	6 kilogrammes.
Alizarine artificielle à 10 pour 100	200 grammes.

Quand le blanc des pièces l'exige, on donne un passage en son et un chlorage à la râcle.

Teinture du puce et rouge, et du puce seul.

Les pièces essorées et mises au large après le dégommage sont teintes comme suit :

Garancine	3 parties.
Garanceux	15 —
Quercitron	1 —

de plus :

Craie	3 pour 100.

On teint en deux heures à 55° Réaumur. Arrivé à ce point, on prend un échantillon de saturation et un échantillon de la pièce, et, s'il est nécessaire, on pousse la température à 60 ou 65° Réaumur.

On finit cet article en passant en son.

Pour des fonds chargés, on chlore à la râcle ; pour des fonds blancs, on chlore à la vapeur.

Teinture des pièces imprimées en puce, rouge et cachou.

Cette teinture se fait comme celle des puces et rouge. On passe en son si le blanc est trop chargé.

On sèche et, pour aviver le cachou, on passe les pièces au large dans :

Eau	100 litres.
Acide chlorhydrique	250 grammes.
Sel d'étain	125 —

La pièce met environ deux minutes à passer. On lave une demi-heure au traquet à auges.

On sèche et on chlore à la râcle.

Article puce et orange.

Après l'oxydation des pièces, on les dégomme en silicate de soude.

Quand les dessins contiennent du cachou et du rouge, on dégomme en mélange d'arséniate de soude et de sel à bouser (phosphate de soude et de chaux) en ne dépassant pas la température de 50° Réaumur.

On imprime avec les couleurs puce cachou, gris cachou et rouge, un des deux oranges suivants :

Orange garancine à la gomme.

Acide pyroligneux	5 litres.
Extrait de graines de Perse à 12° Baumé	3 —
Acétate de chaux	$1^{kgr}.500$.
Sel d'étain	$1^{kgr}.750$.
Gomme Sénégal	5 kilogrammes.

Orange garancine à l'amidon blanc.

Acide pyrolignenx	2 litres $^1/_2$.
Extrait de graines à 12° Baumé	$3^{kgr}.500$.
Acétate de chaux	750 grammes.
Amidon blanc	500 —
Sel d'étain	400 —

Préparation de l'acétate de chaux.

Chaux éteinte	3 kilogrammes.

Dissoudre dans :

Acide acétique à 6° Baumé	14 litres.

Teinture pour une pièce de 100 mètres.

Garancine	4 kilogrammes
Quercitron	1kgr.500.
Graines de Perse	1 à 1kgr.500.

On monte, en deux heures, à 50° Réaumur ou 55 au plus.

On lave énergiquement et on passe en son à 45° Réaumur. On sèche et on chlore à la râcle.

Article meublé damassé fond rouge avec mattage rose à la cochenille.

Après l'impression et le dégommage du rouge garancine, on teint les pièces qui sont très-chargées, d'abord en garancine, puis on teint une seconde fois en fleur. On lave bien les pièces au clapot et on les sèche.

Afin que le rouge puisse résister aux avivages, on vaporise les pièces, puis on leur donne deux savons en prenant la proportion de :

Eau	40 litres.
Savon	100 grammes.
Acide sulfurique	5 —

On donne, après le deuxième savon, un avivage en nitromuriate d'étain et puis encore un savon.

En vaporisant les fonds blancs garancine rouge et puce après la teinture, on économise de la garancine et les couleurs supportent mieux les savonnages et les chlorages.

PROCÉDÉS DE TEINTURE EN GARANCINE EN EMPLOYANT DES EAUX CALCAIRES CORRIGÉES ET NON CORRIGÉES.

Les articles avec violet, noir puce et cachou se teignent en garancine seule ou avec un mélange de garancine et pincoffine pour obtenir des violets plus beaux. Quelques fabricants trouvent avantageux d'ajouter à ce mélange de l'alizarine artificielle.

Pour les genres qui ne contiennent pas de violet, on teint en un mélange de :

Garancine	8 à 10 parties.
Sumac	1 —
Quercitron	1 —

Pour travailler plus économiquement, on ajoute quelquefois du lima aux bains de teinture ; lorsque cette addition se fait pour l'eau de la vallée de Déville, il faudra, pour les pièces où il y a du rouge, ajouter :

Pour	Lima	1 partie.
	Quercitron	2 —

La même teinture pour les eaux calcaires non corrigées se fera en prenant :

Pour	Lima	1 partie.
	Quercitron	1/2 —

Ainsi, pour les eaux de la deuxième espèce, qui sont les plus nombreuses et dont se servent la plupart des fabricants de l'Angleterre et de l'Allemagne, on teindra le genre garancine avec rouge en prenant :

Garancine	2 à 3 parties.
Lima	1 —
Sumac	1/2 —
Quercitron	1/2 —

Cette différence provient de ce que l'oxalate de chaux qui s'est formé par la correction bleuit les rouges teints avec le lima, tandis qu'il y a trop peu de sels calcaires dans les eaux non corrigées pour produire cet effet ; de là, la nécessité d'ajouter une proportion quatre fois plus forte de quercitron aux eaux corrigées de la vallée de Déville afin de donner au rouge la teinte qui lui manque.

Quand il n'y a pas de rouge dans les pièces, la teinture pour les eaux corrigées et les eaux calcaires non corrigées se fait de la même manière.

L'addition aux bains de teinture de 3 parties de son pour 1 partie de garancine avive beaucoup les fonds rouges et les cachous garancine quand on se sert d'eaux calcaires corrigées et non corrigées.

Le son ajouté à la garancine empêche les cachous de se salir, leur donne une belle nuance dorée et corrige les eaux calcaires.

La teinture en garancine avec son a été employée par M. E. Fries, à Rouen ; cette manière de procéder lui a permis de faire des fonds rouges et des cachous de toute beauté.

Pour les eaux calcaires corrigées et non corrigées, on emploie, pour les rouges et les puces épaissis à l'amidon blanc, les mordants à 6 et 7° Baumé ; les mordants plus forts teignent moins bien et exigent des teintures plus coûteuses, surtout pour les genres qui ne permettent pas l'emploi du sumac, tels que les fonds puces avec violet.

Les fabricants de l'Alsace emploient leurs mordants d'alumine et de fer à 9 et 10° Baumé ; cela leur permet, avec leur eau pure, d'obtenir des nuances plus vives et plus nourries. Avec des mordants aussi forts, on n'obtiendrait pas les mêmes résultats avec l'eau corrigée de Rouen qui exige l'emploi de mordants plus faibles.

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION DE VIENNE.

Par M. E. Kopp (1).

Traduit et complété par M. Nœlting, préparateur de chimie technologique
à l'École polytechnique de Zurich.

SECTION V (suite).

B. — Matières colorantes naturelles d'origine organique (suite).

2° INDIGO.

L'indigo se retire de différentes plantes apartenant aux familles *indigofera* (*I. tinctoria, disperma, anil, argentea*), *isatis* (*I. tinctoria*), *polygonum* (*tinctorum*), *asclepias* (*tingens*), *eupatorium* (*tinctorum*), *galega* (*tinctoria*), etc.

Le produit le meilleur et le plus pur est fourni par les *indigofera* qui sont cultivées surtout dans les pays tropiques : les Indes orientales et occidentales, l'île de Java, l'Amérique du Sud, la Chine et l'Égypte. Les représentants des autres familles supportent aussi les climats modérés, mais ils sont employés moins souvent à la fabrication d'indigo pur qu'à la préparation de produits tinctoriaux contenant plus ou moins d'indigo, tels que la vouède ou pastel qu'on prépare avec l'*isatis tinctoria ;* cependant en Chine on produit aussi un indigo assez estimé avec le *polygonum tinctorum*.

Toutes ces plantes ne contiennent point l'indigotine toute formée.

Les belles recherches de Schunck ont au contraire démontré qu'elles contiennent une substance particulière appartenant à la nombreuse famille des glycosides, l'indican, qui, sous l'influence d'une fermentation difficile à conduire et demandant beaucoup d'expérience pra-

(1) Voir *Moniteur scientifique*, numéros de mars, avril, mai, juin, juillet août et décembre 1874, et numéros de février, avril, mai et juin 1875.

tique, se dédouble en sucre et en blanc d'indigo soluble; ce dernier corps s'oxydant à l'air se transforme enfin en indigo bleu insoluble.

L'Exposition de Vienne a montré que dans certains pays on fait des efforts pour conduire la culture de l'indigo d'une manière rationnelle et qu'on a obtenu en effet des produits plus purs et de qualité beaucoup supérieure.

C'est surtout l'exemple de l'Égypte, où Gastinel-Bey a introduit des perfectionnements notables dans cette culture, qui démontre combien la qualité de l'indigo dépend des soins qu'on donne à la culture de la plante.

Il y a vingt ans l'indigo égyptien était une masse terreuse, sale, de couleur gris-bleuâtre et comptait au nombre des plus mauvais; à Vienne, au contraire, on voyait dans la riche collection du vice-roi des échantillons d'un beau bleu cuivreux et de qualités satisfaisantes sous tous les rapports.

Les indigos de Vénézuéla, de Cayenne, des Colonies françaises (maisons HECQUET et COMP., AMALRIC et COMP., à Tardival), et anglaises aux Indes orientales (LOCAL COMMITTEES de Bombay, d'Amritsar et de Berar) méritaient également d'attirer l'attention.

Nous ne devons pas non plus passer sous silence les efforts faits en France et en Autriche (par Dusck, dans les propriétés du prince de Schwarzenberg) pour préparer de l'indigo avec l'*isatis tinctoria* et le *polygonum tinctorum*. Le procédé se rapprochait de la méthode de fermentation usitée aux Indes orientales, et fournissait de $^1/_8$ jusqu'à 1 $^1/_2$ pour 100, en moyenne environ $^1/_2$ pour 100 d'un indigo beau et de bonne qualité. Malheureusement le rendement était trop minime pour que l'exploitation pût devenir lucrative. D'ailleurs des essais de teinture effectués par E. Schwarz, à Mulhouse, avec de l'indigo de cette provenance, démontrèrent que son pouvoir colorant est de moitié plus faible que celui de l'indigo des indigoferas indiennes.

L'indigo même non adultéré contient en outre de la matière colorante bleue, l'indigotine, de la colle d'indigo soluble dans les acides étendus à chaud, du brun d'indigo soluble dans les alcalis à chaud, du rouge soluble dans l'alcool et quelques matières grasses non encore étudiées.

Bolley et Crinsoz ont encore trouvé dans l'indigo de Bengale un corps ne contenant point d'azote et sublimant en fines aiguilles de couleur jaune doré.

Autrefois on n'avait que deux méthodes pour préparer l'indigotine, la matière colorante de l'indigo, à l'état de pureté.

La première consiste à épuiser un indigo de bonne qualité successivement par les acides, les alcalis, l'alcool et l'éther; les matières étrangères passent en solution et l'indigotine qui reste à l'état amorphe ne contient plus que des impuretés mécaniques; la seconde consiste à réduire le bleu à l'état de blanc soluble et à réoxyder le blanc sous l'influence de l'air; selon le mode opératoire on obtient alors un produit amorphe ou cristallisé.

Dans ces derniers temps il a été démontré, surtout par les travaux de Bæyer et d'Aguiar, de Wartha et de Jacobsen, que l'indigotine est plus soluble qu'on ne le pensait dans un certain nombre de substances à point d'ébullition élevé, et qu'on l'obtient par le refroidissement en très-beaux cristaux.

Ainsi la benzine, le toluol, le chloroforme, le phénol, la créosote dissolvent à l'ébullition de petites quantités d'indigotine et la séparent en refroidissant à l'état de flocons bleus. De meilleurs dissolvants sont l'alcool amylique, l'hydrate de chloral et surtout l'aniline, l'essence de térébenthine vénitienne et l'acide stéarique dont les solutions chaudes sont bleues; la nitrobenzine, les huiles de ricin et de cèdre dont les solutions sont bleues-violettes, le spermacéti, solution rouge-violette, enfin la paraffine, les différentes espèces de cires, et les huiles lourdes de pétrole dont les solutions à chaud sont d'une belle couleur pourpre.

En général l'indigotine se dissout en proportion d'autant plus grande et la solution a une coloration rouge d'autant plus intense que le point d'ébullition du dissolvant est plus élevé.

Il ne faut point oublier qu'en employant des dissolvants qui à haute température peuvent donner naissance à des matières réductrices telle que l'acroléine, on risque de réduire à l'état de blanc et de perdre une partie du bleu.

Si le dissolvant lui-même se solidifie par le refroidissement comme cela a lieu pour l'acide

stéarique, le spermacéti, la paraffine, etc., on traite la masse par l'alcool, la benzine ou le pétrole qui dissolvent ces substances et laissent les cristaux d'indigotine insolubles et purs.

Les substances qui accompagnent l'indigotine dans l'indigo commercial, la colle d'indigo, la matière rouge et la matière brune restent insolubles, ou bien elles demeurent en solution même après le refroidissement; cela a lieu par exemple pour l'aniline, qui prend alors une couleur brune foncée.

En dehors des méthodes connues pour analyser l'indigo, on en a proposé quelques nouvelles.

Si l'on veut estimer la valeur de l'indigo seulement d'après sa teneur en cendres, qui diffère de 4,5 pour 100 à 29 pour 100, comme M. Lowenthal l'a proposé, on est facilement induit à faire de graves erreurs, car il n'est pas rare qu'on se serve de matières organiques telles que l'amidon, les résines ou les extraits de bois pour le falsifier. Pour la même raison le poids spécifique ne peut être regardé que comme un des facteurs pour l'appréciation de l'indigo, quoique en général le poids spécifique soit d'autant moins élevé que l'indigo est de meilleure qualité. M. Leuchs a fait un tableau donnant la quantité d'indigotine correspondant à un poids spécifique déterminé. Nous en empruntons les chiffres suivants :

A une densité de l'indigo commercial de :

1,324	correspondent	56	pour 100	d'indigotine.
1,384	—	43	—	—
1,432	—	39	—	—
1,455	—	31	—	—

Les méthodes analytiques proprement dites reposent sur deux principes essentiellement différents.

La première consiste à convertir l'indigotine ($C^{16}H^{10}N^2O^2$) contenue dans l'indigo par des substances réductrices (sulfate ferreux et chaux, ou hydrate de soude et glucose) à l'état de blanc d'indigo $C^{16}H^{12}N^2O^2$ soluble dans les solutions des alcalis ou des terres alcalines. La solution jaune filtrée absorbe à l'air de l'oxygène et régénère le bleu qui est insoluble dans les alcalis. On le recueille sur un filtre et, après l'avoir bien lavé et desséché, on le pèse. MM. Erdmann et Frisch ont démontré que la teneur en indigotine de l'indigo peut être ainsi déterminée d'une façon assez exacte, bien qu'en général les résultats soient un peu trop faibles.

La réduction de l'indigo (qui pour toutes les méthodes d'analyse doit être très-finement pulvérisé) est bien plus facile et plus rapide par la soude et le glucose que par le sulfate ferreux et la chaux, mais on court le risque d'aller trop loin et d'obtenir des substances qui ne possèdent plus la propriété de se convertir en bleu par absorption d'oxygène, ce qui entraîne naturellement de grandes pertes.

Cette méthode, excellente en elle-même, a l'inconvénient d'exiger une certaine expérience analytique pour donner des résultats certains; aussi ne s'est-elle guère introduite dans l'industrie.

MM. Mitenzweig et Leuchs ont proposé de déterminer l'indigotine par la quantité de centimètres cubes d'oxygène absorbé par un volume déterminé de la solution réduite; 1 gramme d'indigotine réduite à l'état de blanc exige en effet, pour se réoxyder, 45 centimètres cubes d'oxygène.

Cette modification ne simplifie à notre avis la méthode en rien.

Une autre méthode proposée par M. Leuchs nous semble plus pratique; elle consiste à oxyder le blanc à l'état de bleu par une solution titrée d'alun de fer (sulfate double de sesquioxyde de fer et d'ammoniaque) acidulée à l'acide sulfurique, et à déterminer dans un volume connu de la liqueur filtrée le sel ferreux d'après les méthodes volumétriques ordinaires. Le principe de cette méthode repose sur la réaction suivante :

$$\underbrace{C^{16}H^{12}N^2O^2}_{\text{Blanc d'indigo.}} + Fe^2O^3 = 2FeO + \underbrace{C^{16}H^{10}N^2O^2}_{\text{Bleu d'indigo.}} + H^2O$$

Dernièrement M. Müller a appliqué à la titration de l'indigo commercial la réduction de l'indigotine par les hydrosulfites de M. Schützenberger.

La seconde méthode consiste à convertir l'indigo par 10 ou 20 fois son poids d'acide sulfurique concentré ou même fumant en acide indigosulfurique soluble dans l'eau ($C^{16}H^{10}N^2O^2$, $2SO^3$) et à détruire ensuite, après avoir étendu de beaucoup d'eau, la matière colorante par une solution titrée de chlorure de chaux (procédé de M. Schlumberger) ou d'acide chromique (procédé de M. Parvey).

Cette methode, souvent employée dans la pratique, donne des résultats trop élevés, car les matières organiques accompagnant l'indigotine ont dans ce milieu fortement acide une forte tendance à s'oxyder aux dépens de l'acide chromique ou du chlorure de chaux.

M. Ullgren a proposé en conséquence d'ajouter à la solution de l'acide indigosulfurique fortement étendue d'eau un excès de carbonate de soude et de détruire la matière colorante par une solution titrée de ferricyanure de potassium qui est réduite ainsi à l'état de ferrocyanure.

Les applications principales de l'indigo sont les suivantes : teinture au moyen des cuves, l'impression topique sur coton avec l'indigo réduit; teinture et impression de soie et de laine au moyen du carmin d'indigo ou acide indigosulfurique.

Deux nouvelles cuves se sont introduites dans la teinture : la cuve au zinc et la cuve hydrosulfurique de MM. Schützenberger et de Lalande.

La réduction de l'indigo par les métaux finement divisés avait déjà été brevetée en 1861, en Angleterre, par M. Leonhardt, qui recommandait surtout l'étain et le zinc; mais la pratique ne l'avait point adoptée.

Ce n'est que de l'époque où la poussière de zinc a été introduite dans le commerce en quantités considérables que date l'application de la cuve au zinc.

M. Stahlschmidt (1866) propose de réduire l'indigo au moyen du zinc en présence de l'ammoniaque.

M. Cahen (1868) prescrit de prendre, sur 100 parties d'indigo, 600 parties de chaux éteinte et 25 parties de poussière de zinc.

D'après M. S. de Waveirne, à Gand (1871), on emploie, sur 1000 parties d'eau, 1 partie d'indigo, 1 de garance et $^1/_{10}$ de sous-chlorure d'étain.

La cuve au zinc a cet avantage qu'il ne s'y forme, au contraire des autres, qu'un précipité insignifiant dans lequel ne s'amasse point d'indigo réduit ou non réduit, se perdant ainsi pour la teinture. La teinture s'y effectuerait d'ailleurs plus facilement et plus vite et les nuances deviendraient plus belles

M. Leuchs, qui a analysé avec soin les dépôts des cuves fonctionnant soit à chaud, soit à froid, a trouvé dans les premières jusqu'à 10 pour 100 et dans les secondes jusqu'à 11 pour 100 de l'indigo employé à la teinture. Comme on rejette presque toujours ces dépôts des pertes considérables en résultent, surtout dans les petites teintureries employant de petites cuves et ne travaillant que d'une façon intermittente. Si l'on emploie de grandes cuves et qu'on s'attache avec soin à les épuiser, ces pertes se laissent réduire de beaucoup. Une quantité considérable d'indigo se dépose aussi sur les filets et les barreaux de fer qui servent à introduire les pièces dans la cuve.

On peut le faire resservir en traitant par un acide, lavant, réduisant et régénérant l'indigo, d'après une des méthodes usuelles.

On peut aussi retirer pour la plus grande partie l'indigo des déchets de coton ou de laine, en les imbibant d'une solution de soude étendue (1° Baumé) et les traitant pendant cinq heures par la vapeur d'eau sous une pression de 3 atmosphères; l'indigo est réduit et passe en solution; on le précipite par un acide, et après l'avoir lavé et oxydé on le fait servir de nouveau.

La cuve hydrosulfureuse (1873) se prépare de la façon suivante :

Dans un vase pouvant être fermé on verse une solution concentrée de sulfite acide de soude à 30 ou 35 degrés Baumé sur du zinc en grenailles; le zinc se dissout sans dégagement d'hydrogène en formant des hydrosulfites. Après une heure on verse le liquide dans un excès de lait de chaux, pour précipiter l'oxyde de zinc, on filtre autant que possible à l'abri

de l'air et on ajoute l'indigo finement pulvérisé en même temps qu'une quantité de chaux ou de soude suffisante pour dissoudre le blanc d'indigo formé sous ces circonstances; on obtient ainsi en peu de temps une solution jaune dans laquelle ne sont suspendues que les impuretés minérales de l'indigo.

On peut dissoudre de cette manière 1 kilo d'indigo dans 10 ou 15 litres de liquide.

Pour teindre, on verse dans la cuve remplie d'eau une certaine quantité de cette solution claire et jaune; pour le coton on opère à froid, pour la laine à chaud. Le grand excès d'hydrosulfite réduit constamment l'indigo qui s'oxyde à la surface (la fleur), de sorte que le bain, qu'on renforce, en y versant de temps en temps de nouvelles quantités de solution, reste toujours clair.

La teinture en nuances claires aussi bien que foncées ne présente aucune difficulté, et le bleu est toujours extrêmement pur.

D'après M. Schützenberger, la solution hydrosulfureuse de l'indigo s'appliquerait aussi fort bien à l'impression topique sur coton et remplacerait avantageusement le bleu dit de faïence qu'on n'obtient que par un procédé compliqué.

A Rouen on l'emploie pour produire sur coton des dessins bleus, de petites dimensions, souvent à côté des couleurs vapeurs à l'alizarine.

La solution de l'indigo dans le stannate de soude de M. Böttger s'applique, paraît-il, tout aussi bien à l'impression topique.

Sur la préparation des acides indigosulfuriques et du carmin d'indigo, MM. Hösler et Dietrich ont fait des communications étendues.

Il convient d'employer les meilleures sortes d'indigo, qu'on pulvérise le plus finement possible et qu'on sèche ensuite entre 60 et 70 degrés. M. Dietrich recommande même de traiter préalablement l'indigo finement pulvérisé par l'acide chlorhydrique étendu à chaud (sur 1 kilo d'indigo, 10 litres d'eau et 500 grammes d'acide chlorhydrique) pour éliminer la colle, de bien laver, de faire bouillir ensuite avec du carbonate de soude (1 kilo d'indigo, 5 litres d'eau et 500 grammes de sel de soude) pour éliminer la matière colorante brune, de laver et de bien dessécher ensuite.

On mélange alors intimement la poudre bien sèche par petites portions (1 ou 2 kilos à la fois) dans des pots en grès refroidis par de l'eau froide, avec 5 $^1/_2$ à 6 fois son poids d'acide sulfurique fumant, en remuant constamment pour l'empêcher de se prendre en masse, et on place pendant deux ou trois semaines les pots couverts dans un endroit chaud, à l'abri de la poussière, en remuant de temps en temps le contenu.

La masse épaisse ainsi formée est étendue de beaucoup d'eau (50 litres par kilo d'indigo), puis on ajoute une solution claire et saturée de sel marin (10 kilos de sel par kilo d'indigo). Le carmin d'indigo, l'indigosulfate de soude insoluble dans les solutions salines se précipite; on reconnaît facilement que la précipitation est complète quand une goutte de la solution ne donne plus sur du papier à filtrer de tache à bords bleus.

On jette ensuite le précipité sur un filtre, on laisse égoutter, enfin on l'exprime faiblement. La solution passée ou filtrée possède en général une coloration sale noire-verdâtre.

Si l'on veut obtenir du carmin de qualité supérieure, on redissout le produit ainsi obtenu dans l'eau bouillante (50 litres sur 1 kilo d'indigo) additionnée de 1 kilo d'acide sulfurique, on le précipite de nouveau par une solution de 2 $^1/_2$ kilos de sel de soude et de 2 $^1/_2$ kilos de sel marin, on filtre, on laisse égoutter et on l'exprime bien.

Quelquefois on répète même une seconde fois cette opération; seulement on dissout alors dans moins d'eau, on ne prend point d'acide sulfurique ni de sel de soude, et on ne précipite qu'avec le chlorure de sodium seulement.

1 kilo d'indigo donne environ 10 kilos de carmin en pâte.

Pour empêcher le carmin de se dessécher, et les sels qui y sont contenus de produire des efflorescences, on ajoute à la masse un peu de glycérine.

Le carmin d'indigo doit présenter à la lumière directe un aspect cuivreux.

Les applications de l'indigo et du carmin se sont considérablement étendues dans les dernières années, le commerce demandant en général des étoffes teintes ou imprimées en nuances solides.

A Vienne, différents fabricants avaient exposé du carmin d'indigo.

Pour l'**Allemagne :** OTTO BREDT et COMP., à Barmen ; BARKOWSKY, à Berlin ; OTTO STARKE et COMP., à Leipzig ; FLACH, à Chemnitz ; WURTZ, à Leipzig, etc.

Pour la **France :** A. HUILLARD aîné et MAROUET, à Paris.

Pour l'**Autriche :** POLAK et HLADIK, à Bodenbach ; RICHTER et CLAR, à Herrnskretschen ; STADLMANN, à Vienne ; JOSEPH VOIGT, à Vienne ; KURZWEIL, à Freudenthal.

3° COCHENILLE.

Malgré la découverte des belles matières colorantes rouges artificielles telles que la fuchsine, la safranine et le rouge de naphtaline, la cochenille est toujours une matière beaucoup employée dans la teinture, et son emploi a même augmenté pendant les dernières années. La raison en est que la cochenille est bien plus solide que les matières colorantes artificielles, et qu'un bel écarlate sur laine ne s'obtient que par la cochenille ou le Lac-dye.

Ici la tendance d'employer le principe colorant à l'état de pureté s'est aussi fait jour.

Le carmin, qu'on n'employait autrefois que rarement pour l'impression, est consommé maintenant en grandes quantités, principalement pour l'impression sur laine ou étoffes mêlées.

Les préparations industrielles de cochenille, le carmin, la laque de carmin et la cochenille ammoniacale étaient exposées en qualité vraiment excellente par plusieurs fabricants anglais, allemands, autrichiens et surtout français. Le plus beau carmin se fabrique toujours à Paris, mais on prépare aussi du carmin et des laques de bonne qualité à Stuttgardt, Berlin, Leipzig et Mulhouse, en Alsace.

D'après les analyses de M. Mène, la cochenille de Java contient 34 pour 100, et celle du Guatemala et des îles Canaries environ 39 pour 100 de matière colorante.

Le kermès (*coccus ilicis*), qui vit sur diverses espèces de chênes dans le midi de l'Europe ne contient que 15 à 26 °/₀ d'une matière colorante rouge-jaunâtre.

Tandis que dans les applications industrielles de la cochenille et de ses dérivés nous avons à noter peu de chose de nouveau, nous avons beaucoup étendu nos connaissances de cette matière colorante au point de vue scientifique, et nous nous sommes rapprochés en conséquence de sa synthèse.

MM. Arppe et Warren de la Rue, qui les premiers avaient obtenu le principe colorant de la cochenille à l'état de pureté, montrèrent que c'était un acide et qu'il ne contenait pas d'azote ; ils l'appelèrent acide carminique et lui attribuèrent la formule $C^{14}H^{14}O^{8}$. Par l'action de l'acide nitrique ils le convertirent en acide oxalique et nitrococcusique $C^{8}H^{5}N^{3}O^{9}$. Plus tard M. Schützenberger crut pouvoir conclure de ses analyses à l'existence de deux acides carminiques, $C^{9}H^{8}O^{5}$ et $C^{9}H^{8}O^{7}$. M. Schaller, qui, sur l'instigation de M. Schützenberger, répéta ce travail, attribua à l'acide carminique cristallisé la formule :

$$C^{9}H^{10}O^{6} = C^{9}H^{8}O^{5} + H^{2}O.$$

L'acide carminique et bibasique ; il forme donc deux séries de sels :

$$C^{9}H^{8}O^{6}Me^{2} \text{ et } C^{9}H^{8}O^{6}MeH.$$

Plus tard, MM. Hlasiwetz et Grabowski reprirent l'étude de l'acide carminique.

Ils réussirent à le décomposer par l'action de l'acide sulfurique étendu en un sucre fermentescible $C^{6}H^{10}O^{5}$ et une nouvelle matière colorante pourpre foncée, à reflet vert métallique, qu'ils appelèrent rouge de carmin et qui a la formule $C^{11}H^{12}O^{7}$. Cette réaction, qui mène à une nouvelle formule de l'acide carminique, trouve son interprétation dans l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{17}H^{18}O^{10}}_{\text{Acide carminique.}} + 2H^{2}O = \underbrace{C^{11}H^{12}O^{7}}_{\text{Rouge de carmin.}} + \underbrace{C^{6}H^{10}O^{5}}_{\text{Sucre.}}$$

Dans les derniers temps, MM. Liebermann et Van Dorp ont trouvé quelques faits nouveaux

jetant de la lumière sur la constitution du carmin. Par l'action de l'acide nitrique sur le rouge de carmin, ils ont obtenu de l'acide oxalique et nitrococcusique; et ce dernier, traité par l'eau à 180 degrés, leur a fourni du trinitrocrésylol $C^7H^4(NO^2)^3OH$ et de l'acide carbonique. L'acide nitrococcusique est donc un acide trinitrocrésotique :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C^6 \left\{ \begin{array}{l} \equiv (NO^2)^3 \\ - OH \end{array} \right. \\ | \\ COOH \end{array}$$

et il est démontré que le carmin est un dérivé de la série aromatique.

Traité par l'acide sulfurique, le carmin se convertit avec dégagement d'acide carbonique en une nouvelle matière colorante rouge jaunâtre analogue à l'acide rufigallique, la ruficoccine $C^{16}H^{12}O^6$, qui dérive peut-être du diméthylanthracène. MM. Liebermann et Van Dorp pensent que le carmin appartient à la grande famille des matières colorantes dérivant des phénols, découverte il y a quelques années par M. Bæyer, et qu'il dérive de l'acide succinique ou d'un acide fournissant de l'acide succinique par fusion avec la potasse. Le lac-dye est un produit industriel dérivant de la gomme-laque et contenant une matière colorante semblable ou identique au carmin.

On le prépare sans doute en macérant la gomme-laque finement pulvérisée avec une solution étendue de soude qui dissout la matière colorante ainsi qu'une quantité plus ou moins grande de résine. On précipite ensuite par l'alun et on traite le précipité par l'acide sulfurique étendu qui dissout la matière colorante et l'alumine et laisse les résines insolubles. On neutralise le liquide par un alcali ; la matière colorante, toujours combinée à l'alumine, se précipite; on rassemble le précipité, on le fait égoutter, puis on le forme en gâteaux quadratiques qu'on laisse dessécher. Pour teindre, on le pulvérise finement, puis on y verse de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'étain; on obtient ainsi une solution qui, étendue avec une quantité d'eau suffisante, teint la laine en écarlate solide.

Un lac-dye de qualité supérieure se prépare, en Angleterre, en traitant la gomme-laque pulvérisée par l'ammoniaque étendue et précipitant la solution par le chlorure d'étain. Le précipité dissous dans l'acide chlorhydrique est employé directement pour la teinture.

D'après M. Hanley (1869), on pourrait préparer le lac-dye tout simplement en pressant la gomme-laque contenue dans des sacs entre des plaques préalablement chauffées. La résine, fondue, filtre à travers les sacs, tandis que la matière colorante y reste.

4° ORSEILLE, PERSIO.

Diverses variétés de lichens colorifères étaient exposées à Vienne par les colonies européennes ; surtout la *Rocella tinctoria* était fortement représentée. Entre autres pays, elle avait été aussi envoyée par le Ceylan.

Nous devons à M. Stenhouse non-seulement les recherches les plus exactes sur les chromogènes des lichens, mais encore des communications intéressantes sur les espèces différentes des lichens.

Il trouva que les lichens de Lima, ainsi que ceux d'Angola, de Zanzibar, de Madagascar et du Ceylan étaient surtout de la *Rocella fuciformis,* tandis que ceux de Valparaiso et du cap Vert provenaient surtout de la *Rocella tinctoria.*

Ces derniers, traités par les alcalis ou la chaux, fournissent de l'acide lécanorique, identique avec l'α ou β orsellique, les premiers de l'érythrine.

L'acide lécanorique, aussi bien que l'érythrine, se convertissent par l'action modérée de la chaux ou la baryte en acide orsellinique; ce dernier donne en outre de l'érythrite. La même décomposition a lieu par l'ébullition avec l'alcool ; seulement il se forme alors de l'éther orsellinique. Bouilli plus longtemps avec la chaux ou la baryte, l'acide orsellinique perd de l'acide carbonique et se convertit en orcine. L'orcine est le chromogène immédiat des lichens; par l'action de l'ammoniaque et de l'oxygène, il se convertit en orcéine, la matière colorante de l'orseille, du persio, du cudbear et de l'extrait ou carmin d'orseille.

L'acide lécanorique $C^{16}H^{14}O^7$ peut être considéré comme un acide di-orsellinique dérivant de deux molécules d'acide orsellinique par élimination d'une molécule d'eau.

$$\underbrace{2\,C^8H^8O^4}_{\text{Acide orsellinique.}} \quad - \quad 2\,H^2O \quad = \quad \underbrace{C^{16}H^{14}O^7}_{\text{Acide lécanorique.}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C^6H^2(OH)^2 \\ | \\ COOH \end{matrix}}_{\text{Acide orsellinique.}} \quad - \quad CO^2 \quad = \quad \underbrace{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C^6H^3(OH)^2 \end{matrix}}_{\text{Orcine.}}$$

L'érythrine $C^{20}H^{22}O^{10} + 1\,{}^1/_2\,H^2O$ dérive d'une molécule d'érythrite $C^4H^{10}O^4$ et de deux molécules d'acide orsellinique, avec élimination de deux molécules d'eau.

$$2\,C^8H^8O^4 \quad + \quad C^4H^{10}O^4 \quad - \quad 2\,H^2O \quad = \quad C^{20}H^{22}O^{10}.$$

Traité par l'alcool, elle fournit de l'éther orsellinique et de la picroérythrine $C^{12}H^{16}O^7$ qui, par décomposition avec un alcali, fournit de l'érythrite, de l'acide orsellinique. La picroérythrine dérive d'une molécule d'érythrite et d'une molécule d'acide orsellinique, avec élimination d'une molécule d'eau (1).

$$C^8H^8O^4 \quad + \quad C^4H^{10}O^4 \quad - \quad H^2O \quad = \quad C^{12}H^{16}O^7.$$

Les procédés nouveaux proposés pour la préparation du carmin d'orseille ne sont en général qu'une reproduction de l'ancienne méthode de Stenhouse, qui consiste à couper les lichens en petits morceaux, à en extraire, par une macération aussi courte que possible avec la chaux, les acides, à filtrer, à précipiter les acides qui sont fort peu solubles dans l'eau par l'acide chlorhydrique, pour les convertir ensuite, encore humides, avec l'aide de l'ammoniaque et de l'air, en orcéine.

M. de Luynes conseille même de préparer l'orcine à l'état de pureté; on traite les acides avec de la chaux dans une chaudière à vapeur sous pression à une température de 150 degrés, on sépare par filtration du carbonate de chaux et on fait cristalliser l'orcine, qu'on convertit après en orcéine d'après les procédés connus.

En modifiant les procédés de la transformation du chromogène, on peut convertir la matière colorante ordinaire, qui est assez inconstante vis-à-vis des alcalis et des acides, en d'autres matières douées de propriétés différentes.

Ainsi, M. Helaine obtient son orseille solide par l'action du stannate d'ammoniaque; M. Guinon, sa pourpre française, en travaillant à certaines températures déterminées.

Le tournesol s'obtient avec certains lichens sous l'influence des carbonates alcalins par la fermentation ammoniacale. La nature de la réaction qui a lieu ici n'est pas encore connue.

Guinon fils et Comp., et Guinon jeune et Picard, à Lyon, fabriquent maintenant, à côté des autres préparations d'orseille, un extrait liquide très-recherché pour la teinture de la soie, d'une belle couleur violette qui ne devient point rouge. La pourpre française proprement dite n'est plus employée autant qu'autrefois.

Meissonnier, de Paris, avait exposé de l'orseille très-belle, ainsi que des extraits du carmin, et de l'orcine en cristaux magnifiques.

L'Autriche et l'Allemagne avaient également envoyé à Vienne de belles préparations d'orseille; les exposants étaient :

Ed. Pommier, à Neuschonefeld, près de Leipzig; Buch et Laudauer, à Berlin; Otto Bredt et Comp., à Barmen.

Polak et Hladik, à Bodenbach, en Bohême; Richter frères et Clar, à Herren-Kretschen, en Bohême.

Un des meilleurs fabricants d'extrait d'orseille liquide pour l'impression est M. J.-G. Gros, de Mulhouse, en Alsace.

---

(1) L'orcine a été obtenue synthétiquement par MM. Vogt et Henninger au moyen des acides crésyldisulfureux et chlorcrésylsulfureux.

5° PURRÉE.

La purrée ou jaune indien, qui se trouve dans le commerce sous forme de boulettes brunes à l'extérieur, jaunes oranges à l'intérieur, provenant de la Chine ou des Indes orientales, est le sel de magnésie d'un acide jaune cristallisé, l'acide euxanthique $C^{19}H^{16}O^{10}$. Dans la teinture proprement dite, la purrée n'a point d'emploi; elle sert à colorier certaines étoffes qui, comme les rideaux des fenêtres, doivent paraître transparentes, et on l'applique soit avec le pinceau, soit avec des formes.

6° LOKAO.

Le lokao ou vert chinois, qui, pendant quelque temps (1856 à 1860), avait attiré l'attention des teinturiers en soie, a été complétement remplacé par les verts d'aniline qui ont beaucoup plus de brillant (vert à l'aldehyde, à l'iode, au méthyle), et ne présente aujourd'hui plus qu'un intérêt purement scientifique.

7° SAFFLOR.

Le safflor a trouvé dans la saffranine et le rouge de naphtaline ou de Magdala de nouveaux concurrents qui menaceraient de lui enlever les dernières applications qui lui restaient, si la teinture du coton au safflor n'était pas d'une facilité si grande. La maison *Jæger de Barnem*, qui fabrique le carmin de safflor le plus beau, a maintenu à Vienne son ancienne réputation. Otto Bredt, de Barmen, et Leplat, en France, en avaient également exposé.

Au point de vue scientifique, nous mentionnerons que, d'après les recherches de MM. Hlasiwetz et Pfaundler la paracarthamine rouge, que M. Stein avait obtenue au moyen de la melline ou mellétine, matière colorante jaune, et qu'il supposait être un congénère de la carthamine ordinaire, ne s'en rapproche point; et M. Bolley a démontré que la melline et le jaune de saflor, que M. Stein avait supposés être identiques ne le sont point. Fondue avec la potasse, la carthamine fournit de l'acide paroxybenzoïque.

8° ROUGE D'ALCANNA.

Le rouge d'alcanna (orcanette), provenant de la racine de l'*anchusa tinctoria* ou *alcanna tinctoria*, dont le principe colorant à l'état de pureté correspond, d'après MM. Bolley et Wydler à la formule $C^{17}H^{22}O^{4}$, était autrefois assez employé dans la teinture et l'impression pour produire des nuances rouges et violettes. Maintenant il a perdu tous ces usages, et ne sert plus que dans la pharmacie et la parfumerie pour colorer les médicaments, les huiles et les graisses.

La matière colorante est de nature résineuse, et se trouve dans le commerce à l'état d'extrait préparé en épuisant la racine à l'essence de pétrole.

9° CURCUMA.

Sous le rapport industriel, rien de nouveau a dire du curcuma. Il n'a qu'un emploi assez restreint dans la teinture de la laine et de la soie, et sert principalement à nuancer d'autres couleurs.

Sous le rapport scientifique, la composition de sa matière colorante a donné sujet à plusieurs travaux.

Sur l'instigation de M. Bolley, deux de ses élèves, MM. Suida et Daube, préparèrent la curcumine d'après la méthode de M. Vogel, qui lui avait attribué la formule $C^{8}H^{10}O^{2}$, et trouvèrent que d'après cette méthode il n'est pas possible d'obtenir un produit pur. A cette occasion on étudia l'huile essentielle du curcuma, qui correspond à la formule $C^{10}H^{14}O$ et montre beaucoup d'analogie avec le thymol et le carvacrol.

Plus tard (1870) M. Daube reprit cette étude, et réussit à obtenir la curcumine en beaux cristaux orangés fondant à 165° et correspondant à la formule $C^{10}H^{10}O^{3}$. M. Ivanof-Gayewsky (1870) obtint également la curcumine cristallisée; il trouva son point de fusion à 172° et lui attribua la formule $C^{8}H^{8}O^{2}$. M. Kachler (1870) s'occupa du même sujet et confirma en général les résultats de Gayewsky.

Le produit de la réaction de l'acide borique sur la curcumine, la rosocyanine, ainsi nommée parce qu'elle se dissout dans l'alcool avec une belle couleur pourpre que les alcalis font passer au bleu, n'a pu trouver d'emploi à cause de sa grande instabilité à l'air.

10° ORLÉANS.

L'orléans (rocou, orcanette, anotto), une pâte jaune rougeâtre obtenue en broyant et laissant fermenter les fruits de la *bixa orellana*, était exposé par divers pays. Les meilleures sortes provenaient du Vénézuéla, de la Martinique, de la Guadeloupe et surtout de la Guyane française. L'orléans des Indes était une masse beaucoup plus solide, presque sèche.

L'emploi de l'orléans, pour produire sur laine ou sur soie un beau rouge-jaunâtre, ou pour nuancer d'autres couleurs, est assez restreint, et il n'y a rien de nouveau à noter concernant ses applications.

L'orléans contient deux matières colorantes, l'une jaune soluble dans l'eau, l'autre rouge, la bixine, insoluble dans l'eau mais soluble dans l'alcool et les alcalis. Celle-ci a été étudiée par M. Kerndt, qui lui attribue la formule $C^{16}H^{26}O^{2}$, par M. Piccard, et enfin par M. Bolley et Mylius. Ces derniers l'ont obtenu sous forme d'une poudre amorphe rouge cinabre, fondant au-dessus de 145° et correspondant à la formule $C^{10}H^{12}O^{4}$.

M. Stein étudia plus tard un produit préparé à Java par De Wry, et confirma en général les résultats de Bolley; seulement il trouva une composition un peu différente qui le conduisit à la formule $C^{15}H^{18}O^{4}$. Tout récemment, M. Etty a obtenu la bixine à l'état cristallisé, mais il n'a pas encore publié le résultat de ses analyses.

11° LES BOIS DE TEINTURE.

La catégorie de matières colorantes dite bois de teinture, dans laquelle on comprend aussi les racines et les écorces contenant des principes colorants, était représentée à Vienne par des échantillons assez nombreux et en partie fort beaux.

Les pays tropiques avaient envoyé de nombreux échantillons de matières premières des genres les plus divers. Les pays industriels de l'Europe, surtout l'Allemagne, la France et l'Autriche, montraient les applications de ces produits et la matière première dans ses différents états intermédiaires jusqu'à son application dans la teinture. On y voyait les bois coupés en morceaux, râpés, moulus, en un mot à tous les états de division possible, jusqu'à la poudre la plus fine, tant à l'état naturel que fermentés; on y trouvait des extraits tant liquides que solides et enfin des laques à l'alumine et à l'étain d'une beauté et d'un brillant remarquables.

Les principaux exposants pour les différents pays étaient les suivants :

Allemagne : HUGUENEL, à Breslau; WETZEL ET REISMANN, à Plagwitz (royaume de Saxe); ZIPPERLING, KENLER ET COMP., à Hambourg; DIETRICH, à Freiberg (flavine sèche et à l'état de pâte). Les expositions les plus importantes étaient celles de MATTHAES, de Dresde (bois sous forme de poudre, extraits solides et liquides), et d'OESINGER, de l'Alsace.

France : COEZ, à Saint-Denis (extraits de bois de teinture et laques); KAULEK, à Puteaux; GUINON JEUNE ET PICCARD et GUINON FILS ET COMP., à Lyon; MEISSONNIER, à Paris (quercétine); et DUBOSC, au Havre (extraits solides de qualité supérieure).

Autriche : OESINGER, à Rostock, près de Prague; REPKA ET COMP., à Brünn; TERPINZ-FIDELIS, à Kaltenbrunn, près de Laibach; KAHL, de Reichenberg, en Bohême; MEDINGER ET FILS, à Vienne; LE STABILIMENTO DI SPREMATURA E DI MACINAZIONE, à Trieste (bois de teinture moulus, râpés et coupés).

Suisse : GEIGY, de Bâle. — On sait que tous leurs produits sont remarquables.

Italie : LEPETIT ET DOLLFUSS, à Susa. — Ces extraits sont de très-bonne qualité.

Les engins mécaniques pour réduire les bois à l'état de division nécessaire ont été perfectionnés sous plusieurs rapports.

Les grandes plaques circulaires en fonte ont reçu des dimensions plus considérables sous

le rapport du diamètre et de l'épaisseur, de façon à pouvoir porter des couteaux plus larges et plus nombreux. Les grandes machines en portent aujourd'hui jusqu'à soixante, tandis que les machines d'autrefois mises en marche par la main d'homme n'en avaient en général que douze.

Autrefois la partie inférieure des blocs fournissait des copeaux bien plus gros que le reste; maintenant on évite cet inconvénient en adaptant un couteau fixe à la rigole qui amène les blocs.

On amène aujourd'hui les blocs d'une manière bien plus régulière et plus commode; les derniers morceaux ne sont plus comme autrefois rejetés au loin, et si par négligence l'ouvrier omet de remettre des blocs, un mécanisme se lève spontanément et la marche s'arrête. Les appareils pour déchirer le bois au moyen de scies circulaires sont également plus grands et perfectionnés, ce qui n'augmente pas seulement la quantité du produit qu'ils peuvent fournir, mais le rend encore plus régulier et de meilleure qualité.

De nouveaux appareils ont été introduits pour les bois jaune, rouge et campêche pour produire des copeaux très-longs et extrêmement minces nommés aiguilles.

Des moulins et des appareils à pulvériser perfectionnés, à tamis automate et travail continu, permettent de transformer le bois en poudre très-fine et presque impalpable. Pour la séparer des parties moins fines, on se sert d'un courant d'air réglé avec soin qui enlève les parties les plus fines qu'on recueille dans des chambres spéciales.

Cet état de pulvérisation extrêmement fine est surtout nécessaire pour les bois qui contiennent un principe colorant résineux et presque insoluble dans l'eau, comme le bois de santal et de calliatour. Toutes choses égales d'ailleurs, le pouvoir colorant dépend de la finesse de la poudre, car ce n'est qu'à l'état de division très-fine que la matière colorante peut entrer en contact et s'unir avec la fibre mordancée.

Un tel degré de division, fort avantageux pour la teinture même, serait au contraire très-désavantageux pour la fabrication des extraits liquides, parce qu'il rendrait difficile, sinon impossible, le passage du liquide extracteur.

Pour cet usage on préfère les copeaux longs et minces, des aiguilles, qui forment toujours une masse très-poreuse permettant facilement la circulation de l'eau et de la vapeur.

Les appareils extracteurs à vapeur ont été notablement perfectionnés, surtout par l'introduction d'un système d'extraction méthodique; en général ce sont des batteries de trois ou quatre chaudières, travaillant sous une pression de 3 à 3 1/2 atmosphères. Le résidu ligneux est en général si bien épuisé qu'il peut servir de combustible ou même pour fabriquer de la pâte à papier.

Les extraits liquides sont souvent employés directement tels qu'ils sortent de la dernière chaudière, qui contient toujours du bois frais, quand le lieu de leur application (pour l'impression) n'est pas trop éloigné.

Ils marquent alors à l'aréomètre de Baumé, en général, de 8 à 20 degrés.

Autrefois, quand on voulait les transporter au loin, on les évaporait dans des chaudières ouvertes jusqu'à consistance sirupeuse, puis on les versait dans des formes en papier où ils se solidifiaient par le refroidissement,

En évaporant ainsi à l'air libre et à haute température, le principe colorant était souvent altéré d'une façon très-désavantageuse, par suite de la formation de matières résineuses ou humiques insolubles dans l'eau. Maintenant, et cela constitue un progrès de très-haute portée, on concentre non-seulement dans des appareils fermés, mais encore en général dans le vide. L'évaporation a donc lieu à l'abri de l'air et à une température relativement basse, et l'on obtient ainsi des extraits solides pour couleurs-vapeurs, qui pour le brillant, la pureté, et la richesse des nuances ne le cèdent en rien aux extraits liquides.

A. — *Bois de campêche.*

Le bois de campêche provenant de l'*hématoxylon campechianum*, arbre originaire de l'Amérique centrale et des Indes occidentales, est un des plus employés, surtout pour la teinture en noir.

Aujourd'hui, comme il y a dix ans, on l'emploie sous toutes les formes différentes, râpé aussi bien que divisé en aiguilles minces, à l'état d'extraits liquides et solides.

Souvent on entasse le bois finement coupé en monceaux de 1 à 1 1/2 mètre de hauteur, on l'asperge d'eau et on le soumet à une espèce de fermentation particulière qui, si elle est bien dirigée et surveillée, en augmente assez considérablement le pouvoir colorant.

Œsinger avait exposé du bois de campêche fermenté fort beau.

L'extrait de bois de campêche ayant un goût à la fois sucré et astringent, on le falsifie quelquefois en l'additionnant à la fois de mélasse et d'extrait de marronnier.

D'après M. Houzeau, on reconnaît une telle falsification en épuisant l'extrait desséché à 110°, d'abord à l'éther, puis à l'alcool, en déterminant le poids de la substance dissoute et en le comparant avec un extrait pur pris comme type. Une addition de mélasse et d'extrait de marronnier diminue la quantité de matière soluble dans l'éther, et augmente celle qui est soluble dans l'alcool.

B. — *Bois rouge.*

Sur l'emploi industriel des différents bois de Brésil, qui proviennent de plusieurs espèces de césalpinia et de leurs dérivés, il y a peu de chose de nouveau à rapporter. Le bois de Fernambouc, assez employé autrefois, est remplacé maintenant dans presque toutes ses applications par le bois de Sapan, qui revient à bien meilleur marché. Causes en sont, en partie du moins, les progrès réalisés dans la fermentation du bois de Sapan réduit en aiguilles, et les procédés plus rationnels et plus économiques introduits dans la fabrication des extraits tant liquides que solides. On sait que l'extrait liquide, laissé longtemps au contact de l'air, s'améliore beaucoup et fournit des couleurs bien plus pures. On a aussi proposé l'emploi de solutions de colle-forte ou de lait écrémé pour en éliminer une matière colorante jaune appartenant au groupe des tannins.

Le chromogène du bois rouge, la brésiline, $C^{22}H^{18}O^{7}$, a été étudiée par MM. Bolley et E. Kopp. Ce dernier a trouvé qu'elle fournit, par la distillation sèche, de la résorcine très-facile à obtenir ainsi à l'état de pureté, et que l'acide nitrique la convertit en trinitro-résorcine et acide oxalique.

C. — *Bois de santal.*

Le bois de santal, provenant du *sterocarpus santalinus*, ainsi que les autres bois qui lui ressemblent, les bois de Calliatour, de Madagascar et le Barwood, sont pour ainsi dire exclusivement employés à l'état de poudre fine dans la teinture de la laine, plus rarement dans celle des indiennes ou dans l'impression.

Pour séparer la résine rouge qui forme la matière colorante du bois de santal d'une matière colorant en brun-rouge sale et terne, on met à profit quelquefois la propriété de la première de n'être pas dissoute ni attaquée par une solution étendue de chlorure de chaux,

Après un tel traitement, il importe naturellement de laver le bois avec le plus grand soin possible avant de l'employer à la teinture.

D'après M. Rave, on obtiendrait un extrait de santal de pureté plus grande en traitant à froid le bois de santal par l'acide sulfurique concentré, qui carbonise la matière ligneuse et dissout le principe colorant sans l'altérer.

L'eau le précipite de sa dissolution; on lave le produit brut, on extrait la matière colorante par un alcali étendu, et on la reprécipite à l'état floconneux par l'acide sulfurique étendu.

On peut naturellement obtenir un extrait analogue en traitant directement le bois de santal par des alcalis étendus, filtrant et précipitant par un acide.

D. — *Bois jaunes.*

Relativement à l'emploi industriel des matières colorantes jaunes provenant des bois de teinture, etc., nous n'avons qu'à rappeler que la flavine (quercitrine impure) qu'on retire de l'écorce de quercitron a trouvé des emplois de plus en plus fréquents, et qu'on en trouve dans le commerce des quantités considérables tant à l'état pâteux qu'à l'état solide.

La consommation des extraits solides, surtout de l'extrait de bois jaune, s'est égalemen de beaucoup accrue.

Le principe colorant du quercitron (écorce de *quercus tinctoria*) est la quercitrine, $C^{33}H^{30}O^{17}$, glucoside fournissant, par ébullition avec les acides, la quercétine $C^{27}H^{18}O^{12}$ et un sucre non fermentescible l'isodulcite $C^{6}H^{14}O^{6}$ (Hlasiwetz.)

La quercétine est beaucoup moins soluble que la quercitrine, mais elle colore le coton et la laine en teintes beaucoup plus belles et plus pures. C'est sur cette propriété que se base la fabrication de la flavine. Si l'on fait bouillir la poudre de quercitron tout simplement avec l'acide sulfurique étendu pendant quelques heures, on obtient une flavine contenant encore les matières ligneuses et représentant vis-à-vis du quercitron ce que la garancine est à la garance.

Si l'on extrait au contraire le quercitron d'abord par une lessive alcaline qui dissout la quercitrine, et qu'après avoir filtré et rendu le liquide fortement acide par l'acide sulfurique on fait bouillir pendant quelques heures, qu'on jette le produit sur des filtres et le lave bien, on obtient la flavine pure, qui contient plus ou moins de quercétine pure et qui se trouve dans le commerce soit sous forme de pâte, soit solide, soit en poudre.

Il est fort probable que beaucoup de matières colorantes jaunes qui, bouillies avec les acides étendus fournissent de la quercétine (telles que la rue des Jardins, les graines jaunes chinoises, les fleurs d'acacia, le marronnier sauvage, etc..) contiennent ou bien de la quercitrine ou un glucoside analogue dont la composition différente proviendrait de ce qu'elle y serait combinée à une autre espèce de sucre.

La même chose a lieu sans doute pour le principe colorant des graines jaunes (graines perses ou d'Avignon, provenant de diverses espèces de *rhamnus*), qui a été l'objet de beaucoup de recherches (Kane, Bolley, Gellaty, Ortlieb, Schützenberger et Bertèche, Stein) dont les résultats montrent cependant entre eux peu de concordance.

Le principe colorant des graines jaunes, la rhamnine ou rhamnigénine, est également un glucoside, qui par fermentation ou par l'action des acides étendus fournit un sucre et une nouvelle matière colorante soluble dans l'eau, la rhamnétine, qui est peut-être identique avec la quercétine. L'extrait de graines jaunes est beaucoup employé dans l'impression sur coton pour la préparation des couleurs-vapeurs.

La gaude (provenant de la *reseda luteola*), dont la matière colorante, la lutéoline, donne sur coton et sur laine un jaune très-solide, n'est malgré cela plus guère employée; le quercitron et la flavine l'ont remplacée dans presque toutes ses applications.

Le bois de fustic (*rhus cotinus*) et son extrait contiennent deux matières colorantes, l'une rouge peu importante, l'autre jaune, la fisétine, qui, d'après les recherches de M. Bolley, ressemble beaucoup à la quercétine, dont elle a aussi la composition. M. J. Koch a trouvé la formule $C^{15}H^{10}O^{6}$ et a montré qu'elle se rattache étroitement à l'acide quercétique $C^{15}H^{10}O^{7}$.

On doit surtout à M. Hlasiwetz des travaux intéressants montrant les relations des matières colorantes jaunes entre elles et avec des corps bien caractérisés de la série aromatique.

Le bois jaune (*morus tinctoria, maclura aurantiaca*) contient deux principes colorants, la morine $C^{12}H^{10}O^{6}$, qui contient un H remplaçable par des métaux et qu'on peut en conséquence écrire $C^{12}H^{9}O^{5}(OH)$, et la maclurine $C^{15}H^{10}O^{5}$.

La morine se décompose, d'après MM. Hlasiwetz et Pfaundler, par l'action prolongée de l'amalgame de sodium ou par la potasse fondante en 2 molécules de phloroglucine.

$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^{6}}_{\text{Morine.}} + H^{2} = \underbrace{2\,C^{6}H^{3}(OH)^{3}}_{\text{Phloroglucine.}}$$

La maclurine, traitée par la potasse fondante, donne de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique :

$$\underbrace{C^{13}H^{10}O^{6}}_{\text{Maclurine.}} + H^{2}O = \underbrace{C^{6}H^{3}(OH)^{3}}_{\text{Phloroglucine.}} + \underbrace{C^{6}H^{3}(OH)^{2}COOH}_{\text{Acide protocatéchique.}}$$

Le glucoside de l'écorce de quercitron se décompose, d'après M. Hlasiwetz, d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{33}H^{30}O^{7}}_{\text{Quercitrine.}} + H^{2}O = \underbrace{C^{27}H^{18}O^{12}}_{\text{Quercétine.}} + \underbrace{C^{6}H^{14}O^{7}}_{\text{Isodulcite.}}$$

Traitée par la potasse fondante, la quercétine fournit, selon la durée et la température de l'action, des produits différents ; d'abord l'acide quercétique $C^{15}H^{10}O^{7}$, et la phloroglucine $C^{6}H^{6}O^{3}$; par une action plus prolongée, l'acide quercimérique $C^{8}H^{6}O^{5}$; enfin, de l'acide protocatéchique.

$$\underbrace{C^{27}H^{18}O^{12}}_{\text{Quercétine.}} + H^{4} + O = \underbrace{C^{15}H^{10}O^{7}}_{\text{Acide quercétique.}} + \underbrace{2\,C^{6}H^{6}O^{3}}_{\text{Phloroglucine.}}$$

$$\underbrace{C^{15}H^{10}O^{7}}_{\text{Acide quercétique.}} + H^{2}O + O = \underbrace{C^{8}H^{6}O^{5}}_{\text{Acide quercimérique.}} + \underbrace{C^{7}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide protocatéchique.}}$$

$$\underbrace{C^{8}H^{6}O^{5}}_{\text{Acide quercimérique.}} + O = \underbrace{C^{7}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide protocatéchique.}} + CO^{2}$$

Aux matières colorantes naturelles se rattachent encore les diverses drogues fournissant du tannin, qui étaient représentées en grand nombre à l'Exposition. Nous nous contenterons de citer les plus importantes :

Les noix de galle de la Turquie asiatique et européenne, de l'Istrie, de la Hongrie.

Les noix de galle chinoises (provenant du genre *rhus*), les galles provenant du genre *querrus*, de la Hongrie, la Grèce et du Levant ; ces dernières dites *Valonia.*

Le sumac d'Italie, de la Sicile, de la France, du Portugal, de l'Orient, du Tyrol et de la Bavière.

L'écorce de chêne et de marronnier, l'écorce de soga ou cocca provenant du Java.

Les diverses espèces de cachou.

Les hablah, les dividivi, les myrabolanes et les nénuphars.

Les acides tanniques qu'on retire de ces matériaux, ainsi que d'un grand nombre d'autres plantes (les feuilles de thé, les quinquinas, les écorces de sapin, le kino, etc.), se divisent en deux grandes classes :

Les uns verdissant par l'action des sels de fer, fournissant par la distillation sèche de la pyrocatéchine ; les autres bleuissant les sels de fer et fournissant par distillation sèche du pyrogallol.

Sous le rapport industriel, il est à remarquer que la découverte des couleurs d'aniline a augmenté considérablement la consommation du tannin, parce qu'en l'appliquant sur le coton, celui-ci acquiert la faculté d'attirer et de fixer les couleurs d'aniline comme la soie ou la laine.

D'un autre côté, la mode de charger la soie teinte en noir d'une façon si énorme que 100 kilogrammes de soie brute doivent fournir 450 kilogrammes de soie teinte, — mode qui, au point de vue pratique, est certainement blâmable, — a été cause que la consommation du cachou et surtout de l'extrait de marronnier a augmenté très-considérablement.

Comme la mode du moment réclame, d'un côté, des couleurs solides, et, d'un autre, des teintes plutôt pâles ou sombres que brillantes et pures, les couleurs au cachou ont trouvé beaucoup d'applications dans la teinture et l'impression des étoffes de coton et de coton et laine mélangés. On les fixe au bichromate de potasse. Souvent on les trouve unies au rose d'alizarine ou de garance, au bleu d'indigo, au noir d'aniline, au gris de charbon et au vert de Guignet.

Les belles matières colorantes nouvelles, les violets de Hofmann et de méthylaniline, les verts et les bleus lumière, la safranine, etc., sont employées presque exclusivement pour des dessins de petites dimensions. On les applique en masse si considérable que la lumière et l'air ne les décolorent que très-lentement, et que même les bains de savon ne les enlèvent point sans difficulté.

Théoriquement, la constitution du tannin a été établie par les beaux travaux de M. Schiff. Il a démontré que ce n'est point un glucoside, mais un acide digallique dérivant de 2 molécules d'acide gallique par élimination d'une molécule d'eau, qu'il contient 6 hydroxyles, dont 5 possèdent un caractère alcoolique, et qu'il doit avoir la constitution suivante :

$$\begin{array}{l} \mathrm{COOH} \\ | \\ \mathrm{CH^2(OH)^2} \\ \quad > \mathrm{O} \\ \mathrm{CO} \\ | \\ \mathrm{C^6H^2(OH)^3} \end{array}$$

(*La suite prochainement*).

DE L'EMPLOI DE L'ACIDE SALICYLIQUE DANS LE PANSEMENT DES PLAIES.

Par M. le professeur Thiersch, de Leipzig.

Analyse par M. Auguste Guerout.

En terminant un Mémoire publié en septembre 1874 sur les propriétés antifermentescibles et antiputrides de l'acide salycilique (1), M. Kolbe faisait connaître quelques expériences tentées avec succès par M. le professeur Thiersch, dans le but d'utiliser dans la clinique chirurgicale les propriétés de l'acide salicylique. Depuis cette époque, les expériences de ce genre ont été multipliées par M. Thiersch, à l'hôpital de Leipzig, et il vient de publier sur ce sujet une longue brochure (2) dont nous allons essayer de résumer ici les points les plus importants.

Il serait trop long de retracer ici, comme l'a fait M. le professeur Thiersch, toute l'histoire des divers modes de pansement des plaies. Nous nous contenterons de rappeler brièvement les principes sur lesquels est fondé le traitement antiseptique, et comment on a été amené à instituer ce traitement.

Un point capital, lorsque l'on veut obtenir la guérison d'une plaie, est d'empêcher la putréfaction des liquides et des tissus qui la composent : et il y a longtemps que l'on a observé que l'air dans lequel se trouve le malade exerce une grande influence sur le développement de cette putréfaction. Cette observation a conduit à rechercher quel était dans l'air l'agent qui provoquait la putréfaction. On avait d'abord voulu en voir la cause dans les gaz odorants dégagés par la décomposition des corps organiques ; mais lorsque les travaux de Schulze (3), de Schwann (4), de Helmholtz (5), de Schröder et Dusch (6) et surtout ceux de Pasteur (7) eurent démontré la présence dans l'air de particules organiques de toute sorte, susceptibles de provoquer la fermentation, il y eut tout lieu de croire que ces organismes inférieurs, ces germes de ferments, étaient la cause de la décomposition des liquides et des tissus des plaies.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, septembre 1874, p. 833.

(2) *Sammlung Klinischer Vortræge* von Richard Volkmann, nos 84 und 85. — *Klinische Ergebnisse der Listerchen Wund behandlung und über den Ersatz der Carbolsœure durch Salicylsœure*, von C. Thiersch. Leipzig, Werlag von Breitkopf und Hærtrel. — Preis : 7 1/2 Ngr.

(3) *Poggendorff's Annalen*, vol. XXIX, p. 487.

(4) *Poggendorff's Annalen*, 1837, vol. XLI, p. 184.

(5) Ueber das Wesen der Fæulniss und Gæhrung, *Muller's Archiv*, 1843, p. 453.

(6) Schrœder et Dusch. Ueber Filtration der Luft in Bezichung auf Faulniss und Gæhrung. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1854, t. LXXXIX, p. 232. — *Ibid.*, 1859, t. CIX, p. 35. — *Ibid.*, 1861, t. CXVII, p. 273.

(7) *Mémoire sur les corpuscules organisés qui existent dans l'atmosphère.*

Il était dès lors logique de chercher à s'opposer à l'action de ces poussières organiques contenues dans l'atmosphère.

Lister fut le premier à s'engager dans cette voie; il fut le premier à attribuer à cette action des poussières de l'air, la différence que présentent dans leur manière d'être les plaies à ciel ouvert et les plaies sous cutanées.

Si l'on réussit, se dit-il, à détruire dans une plaie à ciel ouvert les ferments avant qu'ils aient eu le temps d'exercer leur action, et si, pendant le traitement, on ne laisse arriver au contact de la plaie que de l'air désinfecté, c'est-à-dire de l'air dont les ferments auront été détruits, la plaie se comportera comme une plaie sous-cutanée.

Conformément à ces vues, il eut recours à l'emploi de l'acide phénique. Tout d'abord, il cautérisa les plaies avec cet acide concentré; puis il substitua à cette cautérisation un lavage à l'acide phénique étendu d'eau ou au chlorure de zinc à $^1/_8$. Pour détruire les ferments qui pouvaient s'introduire dans la plaie pendant l'amputation ou pendant les pansements, il employa l'acide phénique (eau phéniquée) en pluie fine; il recommanda ensuite la ligature des artères avec des cordes à boyau phéniquées, et le pansement à la gaze phéniquée qui facilite l'écoulement des liquides excrétés; enfin il rendit cet écoulement encore plus facile par l'introduction dans le bandage de tubes de caoutchouc imprégnés d'acide phénique. Il institua ainsi le *pansement de Lister*, qui est aujourd'hui fréquemment employé dans un certain nombre d'hôpitaux, et en particulier dans les cliniques de Halle, de Bâle et de Leipzig, et que l'on trouvera décrit avec détail dans les Mémoires du docteur Schultze (1) et du docteur Lesser (2).

Ce traitement, entre les mains de son auteur et dans celles du docteur Wolkmann, donna des résultats dignes de remarque et M. le professeur Thiersch, tout en faisant des restrictions sur certains points des vues théoriques de Lister, par exemple sur la nature, organisée ou non, des ferments de l'atmosphère et sur la question de savoir si la présence de ces ferments dans les plaies provient uniquement du contact direct de l'air, ou s'ils ne peuvent pas, après avoir été introduits dans l'organisme par la respiration, être portés par la circulation jusqu'aux plaies, M. le professeur Thiersch, disons-nous, fit l'essai de la nouvelle méthode et en obtint des résultats de plus en plus satisfaisants, à mesure que Lister y apportait de nouveaux perfectionnements.

Selon M. Thiersch, cependant, le *pansement de Lister* ne satisfait pas complétement à toutes les conditions d'un bon pansement : le repos de la plaie est souvent troublé, principalement dans les premiers temps, par de fréquents changements d'appareil; l'écoulement des liquides excrétés ne se fait pas aussi complétement que l'on pourrait le désirer; enfin l'action excitante de l'acide phénique, obligeant à l'étendre de beaucoup d'eau, diminue ainsi son action antiseptique. D'autre part la volatilité de l'acide phénique empêche de maintenir pendant assez de temps dans l'appareil une quantité suffisante de cet agent.

Il y avait donc intérêt à substituer à l'acide phénique un corps qui en offrît les avantages sans en présenter les inconvénients. Suivant M. Thiersch, l'acide salicylique se trouve dans ces conditions.

L'acide salicylique vient d'être préparé en grand par M. Kolbe, au moyen de l'acide phénique et de l'acide carbonique, en sorte qu'on peut le considérer dès aujourd'hui comme applicable aux besoins de l'industrie et de la thérapeutique.

Il se dissout à la température ordinaire dans 300 fois son poids d'eau distillée. Cette solution, que nous désignerons dans la suite sous le nom d'*eau salicylée*, présente de notables propriétés antiseptiques. Elle empêche la putréfaction de l'urine, du sang, du pus; elle produit dans le sang une précipitation et une coloration violette due sans doute à la présence du fer. Dans le pus, elle précipite une plus grande quantité d'albuminates que ne le fait l'acide phénique à $^1/_{100}$, et elle a l'immense avantage de ne pas irriter les plaies. Lorsque, par l'application prolongée de l'eau salicylée sur une surface de granulation, il se forme une couche blanche de matières précipitées du pus, le tissu de granulation n'en reste pas moins inaltéré. Quand

(1) *Volkmann's Sammluug Klinischer Vortræge*, 1872, n° 52.

(2) *Deútsche Zeitschrift für Chirurgie* von Hüter und Lüke, 1873, p. 402.

on a employé cet agent pendant longtemps, on peut aussi en déceler la présence dans l'urine, à laquelle d'ailleurs il communique souvent une teinte olive. Pris à l'intérieur à la dose de 0gr.5 et même davantage par jour, l'acide salicylique n'a aucune action nuisible.

Telles sont les propriétés qui ont engagé M. Thiersch à appliquer méthodiquement l'acide salicylique au traitement des plaies récentes.

Les expériences ont porté sur 160 cas plus ou moins graves, dont les détails et les résultats sont consignés dans de longs tableaux.

Il serait trop long de rapporter ici ces tableaux, nous nous contenterons de faire connaître les résultats d'ensemble.

Des 160 cas étudiés, nous ne considérerons que les plus importants, au nombre de 51. Ce sont ceux qui ont rapport à de grandes amputations ou résections, ou à des fractures compliquées. Presque tous ont été traités par la méthode antiseptique, avec emploi de l'acide salicylique; pour quelques-uns seulement on s'est servi de l'acide phénique.

Sur ces 51 malades, 7 sont morts par suite d'accidents secondaires (hémorrhagie intestinale, hydrothorax, pyohémie, urémie, épuisement). Des 44 qui restent, 6 étaient encore soumis à un traitement au moment de la publication du Mémoire.

Il reste enfin un total de 38 cas pour lesquels on a obtenu des résultats parfaitement satisfaisants, c'est-à-dire une guérison complète ou presque complète. C'est 76 pour 100 de cas favorables.

A cela il faut ajouter que sur les 160 cas, on n'a observé qu'un seul cas de pyohémie embolique, 3 cas de suppuration aiguë et 13 d'érysipèle.

« Ces résultats montrent, dit l'auteur, que l'on peut se ranger du côté de ceux qui considèrent le pansement antiseptique de Lister comme un préservatif assez sûr contre l'infection pyohémique. Les plaies récentes, et particulièrement les plaies résultant d'opérations, lorsqu'elles ne sont pas soumises à l'influence nuisible de quelque cause étrangère, sont en général guéries sans fièvre par cette méthode : elle favorise en outre la réunion par première intention; lorsqu'il se produit une rétention des liquides de la plaie, il n'en résulte pas en général de grave perturbation; en prenant soin de bien ménager l'écoulement du pus, on arrive à arrêter les suppurations persistantes; la nécrose des os sciés ou mis à nu ne se présente que rarement et, grâce aux propriétés de la ligature de Lister, les hémorrhagies des artères liées sont également fort rares.

En ce qui concerne spécialement l'acide salicylique, ce mémoire a en grande partie pour but d'engager à en faire l'essai d'une manière plus générale.

Les appareils à l'acide salicylique que nous avons essayés agissent, selon nous, aussi bien que ceux à l'acide phénique. En outre l'acide salicylique présente deux avantages : il est moins excitant que l'acide phénique et n'est pas volatil comme lui. On peut donc en incorporer une plus grande quantité dans le bandage, et on peut laisser ce dernier en place plus longtemps que lorsqu'on se sert d'acide phénique. L'acide salicylique a en outre sur l'acide phénique l'avantage d'être inodore. »

Ces conclusions, ainsi que les résultats numériques que nous avons rapportés, sont bien de nature à engager les praticiens à faire l'essai de l'acide salicylique dans le pansement des plaies. Aussi croyons-nous devoir reproduire avec un certain développement les indications pratiques données par l'auteur.

Il s'occupe d'abord de quelques préparations d'acide salicylique dont il est nécessaire d'avoir toujours une certaine quantité :

L'eau salicylée, c'est-à-dire la solution à $^1/_{300}$ d'acide salicylique dans l'eau, ne présente aucune difficulté de préparation. Il n'en est pas de même de la ouate salicylée, dont on doit avoir deux espèces, celle à 3 pour 100 et celle à 10 pour 100 d'acide.

Voici le mode de préparation adopté par M. Blaser, pharmacien du Jacobs hospital, à Leipzig.

A. — Ouate salicylée à 3 pour 100.

On prend :

750 grammes d'acide salicylique que l'on dissout dans
7500 — d'alcool de 0.830 de densité ; on ajoute
150 litres d'eau à 70-80° centigrades, et on imprègne de ce liquide
25 kilogrammes de ouate dégraissée.

B. — Ouate salicylée à 10 pour 100.

On prend :

1 kilogramme d'acide salicylique que l'on dissout dans
10 — d'alcool de 0,830 de densité ; ou ajoute
60 litres d'eau à 70-80° centigrades, et on imprègne de ce liquide
10 kilogrammes de ouate dégraissée.

L'imprégnation de la ouate se fait dans une cuve en bois, large et plate, en opérant sur 2 à 3 kilogrammes de ouate à la fois. Lorsque l'on a préparé la solution chaude d'acide salicylique, on en verse dans la cuve une quantité correspondant à la quantité de coton que l'on veut imprégner ; on introduit alors une à une les feuilles de ouate en attendant, pour en mettre une nouvelle, que la précédente soit bien imbibée. Quand on a introduit ainsi tout le coton, on retourne toute la masse de façon que la feuille de dessous vienne en dessus, on la laisse ainsi dix minutes et on retire ensuite les plaques une à une pour les laisser refroidir en petites piles (ne dépassant pas 3 kilogrammes).

Cette opération se fait assez vite et on la répète jusqu'à ce que toute la ouate soit imprégnée.

Au bout de douze heures, on dessèche les plaques en les étendant dans un endroit un peu chaud.

La ouate ainsi préparée n'est pas toujours imprégnée d'acide d'une façon parfaitement homogène, elle peut en contenir en certains endroits plus, en d'autres moins que 3 ou 10 pour 100. Un excès n'a pas d'inconvénient, mais la ouate à 3 pour 100 ne doit jamais contenir moins de 2 pour 100, celle à 10 pour 100, moins de 7 pour 100 d'acide.

Il est donc nécessaire, lorsqu'on achète de la ouate salicylée, de pouvoir s'assurer de son titre.

Voici le procédé imaginé par M. Kolbe, pour l'essai des substances imprégnées d'acide salicylique :

Il se sert, comme réactif, d'une solution normale de soude ou de potasse dont 1000 centimètres cubes neutralisent 13gr.8 d'acide salicylique (c'est-à-dire $^1/_{20}$ de son poids moléculaire).

Une certaine quantité (3gr.5) de la substance à essayer est introduite dans une capsule de porcelaine, où on la chauffe avec 100 fois son poids d'eau. Lorsque le liquide est chaud, on le rougit avec de la teinture de tournesol et on y verse, en ayant soin d'agiter continuellement, de la solution alcaline jusqu'à ce que le tournesol passe au bleu.

M. Blaser préfère employer une solution potassique, et indique pour le titrage un grand nombre de précautions, mais le procédé si simple de M. Kolbe nous semble suffisamment exact pour le but que l'on se propose.

Outre la ouate salicylée, M. Thiersch emploie une autre matière textile qui, comme la gaze antiseptique de Lister, a l'avantage de se laisser plus aisément pénétrer par le pus. C'est le *jute*, fibre de différentes espèces de *corchorus* que l'on cultive au Bengale et que l'on emploie en Europe à faire des tapis, et autres articles.

M. Thiersch prépare le *jute salicylé* en plongeant 2,500 grammes de jute lavé dans une solution à 70-80° centigrades, composée de :

Acide salicylique...........	75	grammes.
Glycérine..................	500	—
Eau........................	4500	—

Il obtient ainsi une masse qui ne s'époudre pas et qui absorbe parfaitement le pus, au point que du jute salicylé laissé pendant neuf jours sur une plaie avait absorbé le pus et était néanmoins sans odeur.

Voici maintenant comment on doit, suivant l'auteur, conduire une opération dans laquelle on se propose d'employer son pansement.

Après avoir endormi le patient au moyen du chloroforme et vidé de sang la partie malade à l'aide du procédé d'Esmarch, on commence par nettoyer les parties sur lesquelles l'opération doit se faire, c'est-à-dire que l'on rase les poils et que l'on enlève parfaitement toutes

traces de saleté, de croûtes, de restes d'emplâtres, par des lavages à l'eau, au savon, à l'alcool, à l'essence de térébenthine, etc. On frotte ensuite la surface avec une brosse trempée dans une solution au vingtième d'acide phénique ou salicylique. On se désinfecte soigneusement les mains, on met en marche l'appareil pulvérisateur de la solution d'acide salicylique et l'on procède à l'opération proprement dite.

Si l'on a fait une grande amputation, une fois le membre enlevé, on lie d'abord les grandes artères, puis on fait la ligature des vaisseaux plus petits, soit avant, soit après que la circulation du sang a été rétablie.

Les ligatures se font avec des cordes à boyau phéniquées, que l'on coupe au ras du nœud une fois que l'on s'est bien assuré que le vaisseau est hermétiquement fermé.

L'écoulement du sang une fois arrêté, on applique l'un contre l'autre les bords de la plaie en les coupant de sorte qu'ils se rapprochent bien sans tension ni plis, on les fixe par une suture à la soie phéniquée et on lave la plaie en l'arrosant d'eau salicylée. On place alors dans chaque angle un tube de drainage muni de nombreuses ouvertures latérales et pénétrant jusqu'à l'os; on fixe ces tubes au moyen de sutures et on les coupe au niveau de la plaie. On lave une seconde fois la plaie à l'eau salicylée jusqu'à ce que le liquide ressorte presque complétement clair par les tubes de drainage, et l'on recouvre la suture d'une bande de gutta-percha percée de trous ou de gaze antiseptique large de trois doigts. Sur cette bande on étend une couche d'ouate salicylée à 10 pour 100, d'un doigt d'épaisseur, et sur celle-ci deux autres couches à 3 pour 100. Ces couches doivent s'étendre sur le moignon et on les maintient avec un bandage fait à la manière ordinaire.

On interrompt la pluie d'eau salicylée aussitôt que la plaie est recouverte par la ouate.

On place ensuite le patient sur son lit et on l'éveille; s'il se plaint de ce que le bandage est trop serré, on y fait une fente longitudinale et on le referme en y cousant des bouts de bandes.

Lorsqu'il n'y a ni fièvre, ni douleur, on maintient l'appareil jusqu'à ce que l'on juge utile d'enlever les tubes de drainage; s'il se montre à la surface des taches de pus, on les recouvre de ouate salicylée. Lorsque tout marche à souhait, le premier appareil peut être maintenu pendant huit à dix jours. On enlève alors les tubes de drainage et on fait un nouveau pansement que l'on maintient jusqu'à guérison complète. Si l'écoulement du pus se fait difficilement, on enlève les tubes de drainage et on les remplace par d'autres qui servent à laver la plaie à l'eau salicylée; on fait ensuite un pansement sec. Lorsque la plaie se remplit de sang caillé, on ouvre le milieu de la suture et on emploie le pansement humide dans lequel on a recours à des arrosages à l'eau salicylée. Il en est de même dans le cas de gangrène.

Dans le cas de grandes résections et autres opérations, le procédé est analogue. Lorsque la plaie est très-profonde et que dans certaines parties le pus ne trouverait pas d'écoulement facile, il est bon d'assurer cet écoulement en amenant jusque dans ces parties, par une ouverture pratiquée exprès, un tube de drainage.

Dans ces cas de plaie profonde, lorsqu'il y a formation de pus, on n'enlève pas le tube de drainage tout d'un coup, mais on le tire peu à peu chaque fois que l'on change l'appareil.

Les amputations de doigts et d'orteils n'exigent pas l'emploi de ces tubes.

Les grandes fractures compliquées sont, dans la plupart des cas, traitées par l'eau salicylée, quel que soit d'ailleurs le genre d'appareil employé pour opérer la réduction de la fracture.

Dans le cas de plaies un peu grandes, il est utile, lorsqu'on les arrose d'eau salicylée, de les couvrir d'une couche de ouate ou de gaze salicylée pour distribuer uniformément le liquide.

L'arrosage se fait au moyen de l'irrigateur d'Esmarch ou de toute autre disposition analogue. On protége la peau contre l'influence de l'eau salicylée en la frottant de temps en temps avec de l'huile de palme.

En cas d'abcès et de fièvre produite par la rétention du pus, si les symptômes persistent, on établit la pluie désinfectante et on enlève l'appareil pour examiner la plaie, la laver à l'eau salicylée, l'ouvrir, y placer des tubes de drainage, etc., suivant l'état dans lequel elle se trouve. Lorsque la plaie est en bonne voie de granulation, on passe au pansement sec.

Les abcès doivent être ouverts et sont traités d'une façon analogue aux plaies produites par les opérations. Dans le cas de la suppuration des abcès, le pansement suffit en général.

Dans les opérations de peu d'importance, les parties sur lesquelles elles portent doivent être préparées avec autant de soin que pour les grandes opérations, et toutes les fois que l'on opère au contact de l'air, il faut le faire au milieu de la pluie désinfectante.

Telles sont les principales précautions recommandées par M. le professeur Thiersch. Elles suffiront, croyons-nous, à donner une idée de la marche à suivre dans l'application de la nouvelle méthode.

MODIFICATIONS
DES
PROPRIÉTÉS DES FERMENTS SOUS L'INFLUENCE DE L'ACIDE SALICYLIQUE
ET DE QUELQUES AUTRES SUBSTANCES ANTISEPTIQUES.

Par M. Ed. Schaer.

Depuis que l'acide salicylique, grâce aux remarquables travaux et aux surprenantes observations de M. le professeur Kolbe, a trouvé d'heureuses applications en médecine, depuis la constatation des succès thérapeutiques dus principalement à l'usage de ce remède, un puissant intérêt s'attache à toutes les expériences qui ont pour objet de compléter la connaissance des propriétés de cet acide, et notamment de ses propriétés chimico-physiologiques.

De même que l'on a été conduit à soupçonner les propriétés antiseptiques de l'acide salicylique par l'idée de sa proche parenté avec le phénol (*Acidum phenylicum* ou *carbolicum* de la médecine et de la pharmacie), de même le souvenir de quelques observations relatives à l'influence de l'acide phénique sur divers ferments m'a inspiré le projet de tenter quelques essais analogues avec l'acide salicylique. Déjà le journal *Zeitschrift für Biologie* (t. VI, p. 467 et suivantes) avait publié plusieurs séries d'expériences ayant pour objet de confirmer et de compléter les travaux de Schœnbein sur les ferments. D'après ce chimiste, l'acide prussique même en très-petite quantité exerce, sauf quelques exceptions, une action très caractéristique sur tous les ferments, organisés ou non organisés; il en supprime ou il en affaiblit énergiquement toutes les propriétés spécifiques et toutes les propriétés chimiques. D'autre part, le phénol altère essentiellement tous les ferments que l'on considère comme de petits organismes et qu'on désigne, par suite, sous le nom de *ferments organisés*, quelle que soit du reste la théorie de la fermentation adoptée; le phénol modifie profondément les effets spécifiques de décomposition et certains caractères généraux de ces ferments; mais il n'agit point ou n'agit que faiblement sur le groupe des ferments « non organisés » qui ne se présentent point sous forme de protoplasma, mais qui sont des éléments solubles de cellules végétales ou des sécrétions animales; il n'en altère point ou il n'en modifie que très-peu les effets spécifiques et les propriétés chimiques spéciales.

C'est ainsi que l'acide phénique, au degré de dilution où il enraye certainement et très-nettement la fermentation alcoolique produite par les diverses espèces de *saccharomyas*, ainsi que beaucoup d'autres phénomènes de fermentation et de décomposition produits par des organismes infiniment petits (hyphomyates et bactéries), n'altère point la propriété spécifique de la diastase d'agir comme ferment; l'acide phénique n'affaiblit pas non plus ou tout au moins n'affaiblit que d'une manière insensible la propriété qui, selon Schœnbein, appartient à tous les ferments (1), d'opérer la catalyse du bioxyde d'hydrogène et le « transport de l'ozone. »

---

(1) Voir divers Mémoires de Schœnbein publiés dans le *Journal für praktische Chemie*, et de plus celui qui a pour titre : Das Wasserstoffsuperoxyd und seine Beziehungen zu den Fermenten, par Wittstein (même journal, 1869, t. III et IV).

Des quantités très-petites d'acide prussique suffisent pour faire perdre à l'extrait de malt ses propriétés saccharifiantes et les deux propriétés chimiques qui viennent d'être énoncées; on peut, au contraire, ajouter à l'extrait de malt des quantités notables d'acide phénique sans voir se produire aucun de ces effets. L'acide phénique se comporte d'une manière analogue vis-à-vis d'autres ferments non organisés, tels que la synaptase, le ferment de la salive, analogue à la diastase, et le ferment que l'on rencontre dans le lait, même lorsqu'il vient d'être trait, ferment caractérisé par des effets très-énergiques de transmission de l'ozone. Toutefois, il faut faire observer que, par suite de l'action coagulante de l'acide phénique sur un grand nombre de matières albumineuses, les propriétés spéciales de ces ferments paraissent éprouver un affaiblissement notable lorsque la concentration de l'acide est plus grande; mais cet affaiblissement, autant que mes observations me permettent d'en juger, est dû principalement à l'action du phénol sur les matières protéiques qui accompagnent généralement les ferments dans leurs dissolutions. La coagulation de ces matières protéiques est, en effet, capable d'entraver mécaniquement l'action du ferment qui se trouve enveloppé au milieu d'elles. Il faut rappeler, en outre, que le phénol, à un certain degré de concentration, coagule un grand nombre de ferments solubles dont la parenté avec les substances protéiques est connue depuis longtemps, et que ce corps dilué même au point de ne plus produire la coagulation de ces ferments entrave très-nettement, et souvent avec une très-grande force, la croissance des organismes qui produisent la fermentation, et partant la fermentation elle-même.

Depuis les récentes recherches de C. Binz sur la quinine, depuis les importantes découvertes de Kolbe relatives à l'acide salicylique, depuis que l'on a reconnu les éminentes propriétés antiseptiques de cet acide, et que divers expérimentateurs ont constaté les effets produits par ces agents sur les substances dites morphotiques, c'est-à-dire sur les matières organisées qui produisent la fermentation et la putréfaction, il s'est présenté une question qu'il importe de résoudre pour connaître la nature des effets de la quinine et de l'acide salicylique : de quelle manière et dans quelle mesure les propriétés spécifiques et les propriétés purement chimiques des ferments non organisés subissent-elles l'influence de ces deux corps, qui, dans leur emploi médical, ne se rencontrent pas seulement avec des ferments organisés (c'est-à-dire avec des organismes provoquant une fermentation ou une décomposition spéciale), mais aussi avec un grand nombre de ferments dissous dans divers liquides, ferments qui appartiennent normalement à l'organisme et qui possèdent une importance physiologique particulière?

Quant à l'action de l'émulsine sur l'amygdaline et sur d'autres glucosides, quant à la propriété que possède la diastase de transformer l'amidon en glucose, Binz a déjà prouvé que les effets de ces ferments ne sont pas entravés ou le sont à peine par les sels de quinine. Je ne puis que confirmer ces observations et ajouter que les propriétés mentionnées plus haut, particulièrement caractéristiques des ferments, telles que la décomposition du bioxyde d'hydrogène et le transport de l'ozone (modification et exaltation de la sensibilité de réaction du bioxyde d'hydrogène) ne sont supprimées par les sels de quinine solubles ni dans le ferment diastatique végétal, ni dans le ferment diastatique animal (extrait de malt ou salive), tandis que les cellules de levûre et d'autres champignons inférieurs sont modifiés par le ontact avec les sels de quinine, non-seulement dans leurs propriétés de ferments, mais aussi dans leurs réactions avec le bioxyde d'hydrogène et avec les nitrates.

L'acide salicylique, si mes observations ne me trompent point, se comporte d'une manière tout à fait analogue vis-à-vis des ferments non organisés les plus importants, bien qu'ici l'action éminemment coagulante exercée par l'acide sur beaucoup de matières albumineuses paraisse très-souvent, sinon supprimer, du moins entraver les effets de fermentation. Nous citerons, comme exemple, le fait énoncé par Kolbe dans une notice où il rapporte qu'ayant ajouté de l'acide salicylique à un mélange aqueux d'amygdaline et de synaptase ou à des graines de moutarde broyées, il ne sentit ni l'odeur d'acide prussique et d'huile d'amandes amères, ni celle d'essence de moutarde. Il semble en effet au premier abord que, dans les mélanges susdits, additionnés d'acide salicylique dans la proportion de $^1/_2$ à 1 pour 100, le dédoublement de l'amygdaline ou de l'acide myronique par le ferment n'ait plus lieu ou soit

réduit au minimum; cependant les réactifs si sensibles que l'on connaît aujourd'hui permettent de reconnaître l'acide prussique dans le mélange qui contient de l'acide salicylique, aussi rapidement que dans le liquide de contrôle; on y constate également la présence du glucose. On reconnaît aussi, avec une grande netteté, au bout de quelque temps, le développement d'essence volatile de moutarde dans le magma mélangé d'acide salicylique.

Pour étudier plus à fond ces réactions, j'ai fait plusieurs séries d'essais de la manière suivante : j'ai rempli plusieurs verres avec un mélange d'amandes amères et épuisées d'huile, finement concassées et de dix fois leur poids d'eau, puis j'ai ajouté à ces mélanges $^1/_5$, ou $^1/_2$, ou 1 pour 100 d'acide salicylique. J'ai fait ensuite de la même manière des mélanges de graines de moutarde noire avec de l'eau, en ajoutant à quelques-uns de ces mélanges de l'acide salicylique, et j'ai maintenu tous ces vases d'essais fermés pendant vingt-quatre heures à la température de 15-20 degrés. J'ai distillé ensuite les divers mélanges au bain d'eau salée en maintenant les mêmes conditions de manière à distiller autant que possible, dans des temps égaux, des quantités égales de liquide. L'essai du produit de la distillation des liquides dans lesquels le ferment s'était trouvé en contact avec l'amygdaline et avec les quantités d'acide salicylique sus-énoncées a décelé autant d'acide prussique que l'essai des liquides où il n'y avait pas eu addition d'acide salicylique; l'essai a été fait par la méthode de Liebig.

Quant aux mélanges du ferment avec de la graine de moutarde, ceux qui avaient été en contact avec l'acide salicylique ont donné à la distillation beaucoup moins de sulfocyanure d'allyle que les mélanges purement aqueux; cependant dans ces circonstances la quantité d'essence de moutarde mise en liberté était toujours considérable et lorsque les mélanges contenaient $^1/_{10}$ d'acide salicylique pour 100, on n'observait pas d'affaiblissement des effets du ferment, tandis que l'acide à ce degré de dilution entrave énergiquement les fermentations qui se produisent ordinairement sous l'influence de la levûre et d'autres champignons inférieurs. Il y a donc lieu d'admettre que l'acide salicylique, en solution concentrée, il est vrai, affaiblit les effets des ferments non organisés, mais qu'il n'exerce jamais d'influences perturbatrices et suspensives aussi puissantes que celles auxquelles sont exposées, de sa part, les fermentations produites par les petits organismes.

Encore une observation pour compléter le résultat des essais précédents! L'acide salicylique n'empêche ni n'affaiblit sensiblement les réactions auxquelles l'extrait de malt frais (diastase) et le ferment de la salive donnent lieu en présence du bioxyde d'hydrogène (« transport d'ozone » dans le sens où Schœnbein prend cette expression); tandis que les propriétés chimiques des ferments de la levûre et d'autres champignons inférieurs sont détruites par le contact avec le phénol et l'acide salicylique.

Il reste encore bien des points à éclaircir, dans tout ce qui touche à ce sujet, ces notices ont même été écrites surtout pour attirer de ce côté l'attention des expérimentateurs; cependant nous croyons être autorisé dès maintenant à conclure que les matières antiseptiques du groupe de l'acide phénique, de l'acide salicylique et même de la quinine présentent une différence graduelle, non pas absolue, mais très-importante, différence qui peut offrir quelque intérêt dans le domaine de la physiologie et de la médecine, ainsi que pour l'étude des divers procédés de désinfection, basés sur l'emploi de ces agents. Qu'il me soit permis de reproduire quelques considérations générales sur les ferments, auxquelles j'ai été conduit dans le cours de mes recherches sur l'acide phénique, l'acide salicylique et les sels de quinine. Je cite textuellement. Ce sont les conclusions d'un travail étendu sur ce sujet.

« Quant à la cause véritable de la propriété du phénol (et de l'acide salicylique) de s'opposer à la décomposition, je crois pouvoir, au point où en sont mes études et mes observations, m'en tenir à l'opinion maintes fois exprimée selon laquelle le phénol (ainsi que l'acide salicylique) coagule certaines matières azotées du groupe de l'albumine, ou les modifie de manière à les rendre capables de résister aux décompositions et aux influences atmosphériques, ou agit en anéantissant le pouvoir vital des germes animaux et végétaux; dans ce dernier cas, il peut y avoir également modification de la substance de ces organismes inférieurs; cependant je tiens à ajouter que les effets du phénol (et d'autres matières dont l'action est analogue) me semblent reposer spécialement sur une modification permanente

des ferments qui se trouvent toujours dans le contenu des cellules des êtres inférieurs, végétaux et animaux. Quoi qu'il en soit, il me semble qu'il y a toujours une certaine différence dans la manière dont les ferments « organisés » et « non organisés » se comportent vis-à-vis du phénol (de l'acide salicylique et de la quinine), malgré les analogies qui peuvent exister à d'autres égards; j'ajouterai, pour éviter tout malentendu et sans vouloir établir une classification des ferments. tentative qui me semblerait encore prématurée aujourd'hui, que j'entends par « ferments non organisés » des matières vraisemblablement solubles ou dissoutes qui se trouvent dans divers organes des plantes et des animaux supérieurs, tandis que l'expression de « ferments organisés » désigne non seulement des organismes inférieurs du règne végétal et du règne animal, conformément au sens attribué jusqu'à ce jour à cette expression, mais plutôt certains corps non encore isolés (et vraisemblablement non isolables), qui, sous une forme soluble, ou probablement sous une forme protoplasmatique « organisée » constituent un élément de ces êtres microscopiques. Du reste, que les ferments appartiennent à un groupe ou à l'autre, ils ont certains traits communs : l'humidité, une température déterminée et dans beaucoup de cas l'oxygène sont nécessaires pour le développement de leur activité; de plus, même en l'absence de ces conditions (lorsqu'il y a dessiccation et refroidissement), ces matières peuvent conserver leurs propriétés caractéristiques, c'est-à-dire la faculté d'accomplir un travail chimique déterminé. C'est ainsi que les graines des plantes et les spores des champignons conservent avec ténacité leurs propriétés germinatives; c'est ce qui explique aussi, je crois, nombre de phénomènes de ce que l'on appelle « la vie latente » des classes d'animaux inférieures, phénomènes qui méritent d'être étudiés de plus en plus au point de vue de la physique et de la chimie, et de devenir l'objet de recherches dans lesquelles il faudra tenir compte des relations de ces organismes microscopiques avec les formes de maladies épidémiques. »

Zurich, mai 1875.

APPENDICE.

Cette notice était déjà rédigée et envoyée à la rédaction de ce journal, lorsque des publications récentes sur l'acide salicylique m'ont fourni l'occasion de faire de nouveaux essais dans cette direction, et j'ai eu l'occasion de constater ce fait très-important que le résultat des expériences relatives à l'influence de l'acide salicylique sur le dédoublement de l'amygdaline par le ferment est essentiellement différent, selon la manière dont on dispose l'expérience. Si, en effet, on mélange, ainsi que je l'ai fait, l'acide salicylique réduit à l'état de poudre fine avec les amandes broyées jusqu'à consistance pâteuse, et qu'on étende le mélange avec de l'eau jusqu'à ce qu'il occupe un volume convenable (1 gramme par exemple d'acide salicylique pour 100 ou 200 grammes), on voit se produire les phénomènes développés plus haut, c'est-à-dire que l'action du ferment n'est pas modifiée sensiblement, la coagulation de l'émulsine par l'acide salicylique ne se produit que peu à peu et au bout d'un certain temps, il y a autant d'amygdaline dédoublée dans le mélange contenant de l'acide salicylique que dans le mélange de contrôle. (On apprécie ce dédoublement par le dosage de l'acide prussique dans le liquide distillé.)

Si d'autre part on remplace les amandes amères par une solution aqueuse d'amgydaline (à $^1/_{50}$ par exemple), si l'on ajoute volume égal d'une solution saturée d'acide salicylique, puis une quantité convenable (soit 10 pour 100) d'une émulsion d'amandes douces, on observe immédiatement une forte coagulation de l'émulsine; les gouttelettes de graisse tenues en suspension se déposent immédiatement, et le liquide s'éclaircit, ce qui n'a pas lieu pour le mélange de contrôle; l'action de l'amygdaline sur l'émulsine paraît alors tellement ralentie qu'au bout de quelques minutes on ne peut plus percevoir d'odeur sensible d'acide prussique ou d'essence d'amandes amères, tandis que le liquide de contrôle, au bout de ce même temps, contient les produits de dédoublement de l'amygdaline et en trahit la présence par une odeur intense. Même résultat lorsqu'à la réaction de l'odorat, qui peut être considérée dans ce cas comme la plus sensible, on ajoute le contrôle de la réaction chimique. Cependant, malgré ces apparences, l'action du ferment n'est modifiée que pour quelque temps, mais elle ne l'est

pas essentiellement, car si, au bout de douze et même de vingt et vingt-quatre heures, on n'observe qu'une légère différence, presque négligeable, dans les réactions de l'acide prussique de l'un et de l'autre mélange, cette différence devient tellement faible, lorsque les liquides ont été abandonnés plus longtemps au repos, que nos réactifs ne peuvent plus l'accuser. Si en effet on a recours à la réaction du cuivre et du gaïac, dont la sensibilité se prête parfaitement à ces essais comparés, le liquide contenant de l'acide salicylique et le liquide normal ne présentent pas de différence sensible, soit que l'on mélange des quantités égales de liquides avec des quantités égales de solution cuprique très-étendue, et avec des quantités égales de solution de résine de gaïac, et que l'on observe l'intensité du bleuissement, soit que l'on suspende des bandes de papier de gaïac, humectées avec une solution de cuivre, dans l'espace qui reste sans liquide à la partie supérieure des flacons d'essai bien bouchés; on sait que, d'après une loi de physique, la quantité d'acide prussique contenu dans cet espace dépend de la quantité d'acide prussique contenu dans le liquide. Il faut avoir soin, surtout dans le premier cas où l'acide salicylique est en contact avec la résine de gaïac, de comparer immédiatement les colorations, car on voit bientôt le liquide se décolorer peu à peu, par suite de la réduction énergique opérée par l'acide salicylique sur la combinaison bleue d'ozone et de gaïac.

Peut-être les différences produites, dans ces différents essais, pendant le cours de la réaction, par un *modus procedendi* différent, — le résultat final étant à peu près le même, — pourront-elles contribuer à faire éviter les contradictions qui ne surgissent que trop facilement entre les divers expérimentateurs occupés de l'étude de ces questions, différences provenant de ce que le ferment se trouve en contact, tantôt avec de l'acide salicylique déjà dissous, tantôt avec de l'acide salicylique dont la dissolution s'opère avec lenteur. Ed. S.

Zurich, 1er juillet 1875.

(*Journal für praktische Chemie*, nouvelle série, t. XII.)

EXPÉRIENCES
RELATIVES A
L'ACTION ANTIFERMENTESCIBLE DE L'ACIDE SALICYLIQUE
ET D'AUTRES ACIDES AROMATIQUES.

Mémoire de MM. Ernest von Meyer et H. Kolbe.

Extrait du *Journal für praktische Chemie*, vol. XII.

Dans nos précédentes expériences sur l'action antifermentescible de l'acide salicylique (1), certaines questions également intéressantes au point de vue théorique et au point de vue pratique ont été incomplétement traitées ou ne l'ont pas été du tout. Aussi, nous sommes-nous proposé de les élucider par une série de nouvelles expériences ayant principalement pour objet de décider dans quelle mesure l'énergie de la propriété antifermentescible augmente, lorsque l'on augmente la quantité d'acide salicylique dans une solution de sucre mélangée de levûre et dont le volume reste constant.

Les expériences si importantes faites par Neubauer (2) avec du moût de vin semblent prouver que la quantité de cellules de levûre tuées par l'acide salicylique est *directement* proportionnelle à la quantité d'acide introduite dans le moût. Cependant, les essais que nous avons faits dans la même direction ont prouvé que cette proportionnalité ne se maintient que dans certaines limites.

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, (2), t. X, p. 108; et t. XI, p. 9 et suiv. — Voir *Moniteur scientifique*, mars et septembre 1875.

(2) *Journal für praktische Chemie* (2), t. XI, p. 1 et 354.

Nous nous sommes servis généralement pour les essais que nous allons décrire d'une solution de glucose à 12 pour 100. Nous la désignerons brièvement, dans le compte-rendu de nos essais, par les mots : *solution de glucose*, entendant par là celle qui a été préparée dans ces conditions. Nous en avons pris, pour chacun de nos essais, 1 litre. Nous avons ajouté des quantités différentes d'acide salicylique (préalablement dissous dans un peu d'eau chaude) et nous avons varié les doses de levûre de bière fraîche, de manière à déterminer approximativement, en faisant usage de l'appareil décrit, volume XI, page 10, la quantité d'acide salicylique qui suffit pour rendre la levûre inactive et à trouver ainsi les limites en deçà desquelles la fermentation commençait dans les liquides d'épreuve. Ces valeurs-limites varient, mais sans offrir d'écarts considérables, à cause des variations de constitution de la levûre.

Du reste, celle dont nous nous sommes servis provenait toujours de la même maison qui nous avait fourni aussi celle qui avait été employée à nos précédentes expériences. C'est à l'obligeance de M. le maître brasseur Brüning que nous en sommes redevables.

Premier Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 1 litre de solution de glucose. / $0^{gr}.25$ d'acide salicylique.

3 grammes de levûre y firent naître une faible fermentation : il en fut de même de 2 grammes de levûre ajoutés au même liquide d'épreuve. Par contre, il n'y eut point de fermentation lorsqu'une troisième quantité de cette solution fut mélangée avec 1 gramme de levûre seulement. Ce dernier essai fut répété avec une solution de glucose à 6 pour 100. 1 litre de cette solution, mélangé avec $0^{gr}.25$ d'acide salicylique et avec 1 gramme de levûre, ne présenta aucune apparence de fermentation.

$0^{gr}.25$ d'acide salicylique sont donc capables de tuer 1 gramme de levûre de bière dans 1 litre de solution de glucose étendue à 12 ou même à 6 pour 100 ; mais cette même quantité d'acide salicylique est incapable de paralyser 2 grammes de levûre.

2e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 1 litre de solution de glucose. / $0^{gr}.4$ d'acide salicylique.

La plus grande quantité de levûre qu'il fut possible d'ajouter à cette solution, sans provoquer de fermentation, fut de 4 grammes. Telle était donc la quantité de levûre tuee par $0^{gr}.4$ d'acide salicylique. Deux essais fournirent la même indication. Par contre, une solution semblable de glucose entra en fermentation faible, mais nettement reconnaissable, lorsqu'on y ajouta 5 grammes de levûre.

3e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 1 litre de solution de glucose. / $0^{gr}.5$ d'acide salicylique.

Une addition de 15 grammes de levûre produisit une fermentation très-faible qui cessa au bout de très-peu de temps, tandis que 20 grammes de la même levûre provoquèrent dans une solution semblable une vive fermentation. La limite à laquelle $0^{gr}.5$ d'acide salicylique peuvent faire complétement cesser l'action de la levûre est donc située un peu au-dessous de la première valeur (15 grammes de levûre).

4e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 1 litre de solution de glucose. / $0^{gr}.6$ d'acide salicylique.

25 grammes de levûre ne firent pas apparaître de fermentation ; 35 grammes en provoquèrent une assez forte. $0^{gr}.6$ d'acide salicylique rendent donc inactive une quantité de levûre comprise entre ces deux limites.

5e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 1 litre de solution de glucose. / $0^{gr}.75$ d'acide salicylique.

50 grammes de levûre ne produisirent pas de fermentation, mais le liquide resta trouble, cependant il n'y eut absolument pas de dégagement de gaz ; mais 60 grammes de levûre déterminèrent dans la même solution une fermentation évidente. — $0^{gr}.75$ d'acide salicylique produisirent le même effet, en présence de la même quantité de levûre, dans une solution de glucose à 6 pour 100.

Le tableau ci-dessous contient les valeurs déterminées par les essais précédents. Il permet

d'embrasser d'un coup d'œil les quantités d'acide salicylique employées et les plus grandes quantités de levûre rendues inactives par ces différentes doses d'acide salicylique dans 1 litre de solution de sucre.

	A Acide salicylique. —	B Levûre. —	C Quotient de $\frac{B}{A}$
1er essai.........	0gr.25	1 gramme.	4
2e essai.........	0gr.40	4 grammes.	10
3e essai.........	0gr.50	15 —	30
4e essai.........	0gr.60	à peu près 30 —	50
5e essai.........	0gr.75	— 55 —	75

Les valeurs inscrites au-dessous de C représentent le quotient du poids de la levûre par celui de l'acide salicylique nécessaire pour tuer cette levûre. Si l'action de l'acide sur la levûre était proportionnelle au poids de l'acide, on pourrait trouver par le calcul les valeurs à inscrire dans la colonne B, en se fondant sur les résultats de l'essai 1er. Les nombres proportionnels ainsi calculés seraient 1 : 1.6, 2 : 2, 4 : 3. Ils sont bien inférieurs aux valeurs fournies par l'expérience.

Essayons de représenter graphiquement les proportions entre les diverses quantités d'acide salicylique et les quantités de levûre tuées par cet acide. A cet effet portons les valeurs de la colonne A (x) sur la ligne des abscisses, tout en évitant de les représenter par des dimensions trop faibles, ce qui nuirait à la netteté; portons les valeurs de la colonne B sur la ligne des ordonnées (y). Nous obtenons ainsi une courbe qui, à partir de $x = 0.4$ prend à peu près la direction d'une ligne droite verticale, tandis que pour les valeurs inférieures de x, elle s'incline doucement vers 0.

Des 5 premiers essais il résulte que, dans l'intérieur de certaines limites (0gr.4 - 0gr.75 d'acide salicylique par litre de solution de glucose), l'action de cet acide prend rapidement une énergie de plus en plus grande, au fur et à mesure que la quantité augmente; par contre, cette quantité diminuant (au-dessous de 0gr.4), l'action antifermentescible s'affaiblit peu à peu, très-lentement. Si ces effets diminuaient dans la même proportion qu'ils s'accroissent lorsqu'on emploie plus de 0gr.4 d'acide salicylique, ils s'annihileraient pour 0gr.36 d'acide salicylique (il est facile de le calculer d'après les essais 2-5), tandis qu'en réalité des quantités d'acide beaucoup plus petites suspendent évidemment l'action de la levûre. Neubauer a prouvé, dans son premier Mémoire sur l'action antifermentescible de l'acide salicylique (1), que 0gr.0055 d'acide salicylique dans 1 litre de moût, c'est-à-dire extrêmement dilués, possèdent encore le pouvoir d'arrêter la fermentation.

Il nous a paru intéressant de rechercher si le degré de dilution exerce une influence sur l'action antifermentescible de l'acide salicylique et quelle est cette influence; si la quantité d'acide salicylique qui est capable de paralyser une certaine quantité de levûre dans *un* litre de solution de glucose exerce encore la même action sur la même quantité de levûre, lorsque ces deux substances se rencontrent dans 2 litres de solution de glucose ou dans un plus grand nombre de litres.

D'après l'essai 3e, 15 grammes de levûre sont tués par 0gr.5 d'acide salicylique, lorsque le liquide qui les met en présence occupe un volume de 1 litre, soit que ce liquide renferme 12 pour 100 ou qu'il renferme 6 pour 100 de glucose.

6e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 2 litres de solution de sucre à 6 pour 100. 0gr.5 d'acide salicylique. 15 grammes de levûre.

Il se produisit au bout de quelque temps une fermentation évidente. Les 0gr.5 d'acide salicylique dans 2 litres de solution de glucose se comportaient en présence des 15 grammes de levûre, comme les 0gr.25 d'acide salicylique dans 1 litre de solution de glucose s'étaient déjà comportés vis-à-vis de 7gr.5 de levûre. On a vu, que dans l'essai 1er, 0gr.25 d'acide salicylique étaient impuissants à tuer 3 grammes de levûre.

---

(1) Voir le *Journal für praktische Chemie*, t. XI, p. 2.

7e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 4 litres de solution de glucose à 6 pour 100.
0gr.5 d'acide salicylique.
5 grammes de levûre.

Les proportions sont les mêmes que s'il y avait dans 1 litre de solution de glucose :

0gr.125 d'acide salicylique pour
1gr.25 de levûre.

Or, d'après l'essai 1er, 0gr.25 d'acide salicylique peuvent à peine tuer plus de 1 gramme de levûre. On peut donc s'attendre à ce que la moitié de cette quantité d'acide salicylique (0gr.125) soit incapable de paralyser l'action de 1gr.25 de levûre. En effet, la fermentation ne tarda pas à commencer dans ce mélange, et à s'y manifester vivement.

La quantité d'acide salicylique (0gr.5) qui paralyse 15 grammes de levûre dans 1 litre de solution de glucose à 6 pour 100, ne peut pas tuer le tiers de cette même quantité de levûre, dans 4 litres de solution de glucose, c'est-à-dire lorsque le liquide est quatre fois aussi dilué.

Nous avons fait encore d'autres essais dans cette direction. Si les effets de l'acide salicylique augmentent avec la quantité de cet acide, dans la proportion indiquée par es essais 2-5, on peut admettre que 1 gramme d'acide salicylique dans 1 litre de solution de glucose à 6 ou 12 pour 100 rend inactifs à peu près 100 grammes de levûre. Au lieu de 100 grammes de levûre, nous n'en avons fait réagir que 30 grammes et en dernier lieu 10 grammes avec 1 gramme d'acide salicylique chaque fois sur des dissolutions de glucose, à divers degrés de dilution. Voici les résultats de ces essais :

8e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 1 litre de solution de glucose à 12 pour 100.
1 gramme d'acide salicylique.
30 grammes de levûre.

Il va de soi qu'il ne se produisit pas de fermentation :

9e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 4 litres de solution de glucose à 12 pour 100.
1 gramme d'acide salicylique.
30 grammes de levûre.

10e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 4 litres de solution de glucose à 3 pour 100.
1 gramme d'acide salicylique.
30 grammes de levûre.

Dans ces deux essais, le liquide entra en violente fermentation :

11e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 4 litres de solution de glucose à 3 pour 100
1 gramme d'acide salicylique.
10 grammes de levûre.

Dans cet essai, comme dans les deux autres, la fermentation se manifesta nettement. L'action des 10 grammes de levûre dans les 4 litres de solution de glucose ne fut pas annihilée par 1 gramme d'acide salicylique, pas plus que la quatrième partie de cette quantité de levûre (2gr.5) dans 1 litre de liquide fermentescible ne serait rendue inactive par 0gr.25 d'acide salicylique. (Voir l'essai 1er.)

Les essais précédents prouvent que l'action antifermentescible exercée par une quantité déterminée d'acide salicylique, dans une solution de glucose, sur une quantité déterminée de levûre, n'est pas la même dans tous les cas et qu'elle dépend essentiellement du degré de dilution du liquide fermentescible, tandis que la quantité de glucose de ce liquide n'exerce aucune influence décisive à cet égard, au moins dans certaines limites.

Neubauer (1) a trouvé que pour comprimer une fermentation active déjà commencée, il faut employer des quantités d'acide salicylique relativement considérables, et bien supérieures à celles qui suffisent pour prévenir la fermentation. Il faut observer à ce sujet que Neubauer a opéré avec du moût, c'est-à-dire avec un liquide dans lequel la quantité de levûre augmente pendant la fermentation, et que, par conséquent, lorsque la fermentation a déjà duré quelque

(1) Voir *Journal für praktische Chemie* [2], t. XI, p. 359.

temps, la petite quantité d'acide salicylique qui était suffisante pour entraver l'action de la levûre primitive ne suffit bientôt plus à tuer l'excès de la levûre nouvellement formée.

Tout autres sont les phénomènes que l'on observe quand on opère avec une solution de glucose pure, dans laquelle font défaut les conditions nécessaires pour la multiplication de la levûre, et notamment avec des solutions plus concentrées, ainsi qu'il résulte des essais suivants :

12e Essai. — A 1 litre de solution de glucose on ajouta 1 gramme de levûre, et, lorsque la fermentation fut commencée, on versa une dissolution tiède de $0^{gr}.25$ d'acide salicylique. Cette quantité d'acide salicylique enraya bientôt complétement la fermentation. (Comparer essai 1er.)

13e Essai. — On introduisit 15 grammes de levûre dans 1 litre de solution de glucose, on agita le mélange, et, lorsque la fermentation fut violente, on ajouta $0^{gr}.5$ d'acide salicylique. (Comparer essai 3e.) Au bout d'une heure environ, on n'observait plus de dégagement de gaz.

14e Essai. — 1 litre de solution de glucose additionnée de 50 grammes de levûre se trouvant déjà en fermentation, on introduisit dans ce liquide $0^{gr}.75$ d'acide salicylique. (Comparer l'essai 5e.) Une demi-heure plus tard, la fermentation avait complétement cessé.

Ces exemples prouvent que, dans les conditions précédentes, c'est-à-dire lorsque la quantité de levûre n'augmente pas considérablement pendant la fermentation, la quantité d'acide salicylique qui, ajoutée tout d'abord, empêche cette fermentation de se manifester, est aussi capable de l'enrayer lorsqu'elle est déjà commencée et qu'elle a duré quelque temps.

La curieuse propriété que possède l'acide salicylique d'arrêter l'action fermentescible de la levûre dans les solutions de glucose suscite une autre question : la levûre, que son contact avec l'acide salicylique a rendue inactive, a-t-elle perdu la propriété de provoquer la fermentation et peut-elle la recouvrer après avoir été lavée avec soin et débarrassée de l'acide salicylique encore adhérent à ses cellules? Les expériences ont résolu la question d'une manière décisive.

15e Essai — 1 litre de solution de glucose fut mélangé avec 1 gramme d'acide salicylique dissous à chaud, puis avec 30 grammes de levûre.

16e Essai. — 1 litre de solution de glucose reçut $0^{gr}.5$ d'acide salicylique et 10 grammes de levûre.

Dans les deux liquides d'épreuve, il ne se produisit absolument point de fermentation ; ils furent bientôt tous deux parfaitement clairs. On jeta alors le mélange sur le filtre et on y lava la levûre avec de l'eau, jusqu'à ce que le liquide filtré ne fût plus coloré par le perchlorure de fer, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'eau n'entraînât plus d'acide salicylique. Cette levûre fut incapable de produire la moindre fermentation dans une nouvelle solution de glucose : ce qui prouve qu'elle avait été tuée définitivement par le contact de l'acide salicylique.

Une autre question se rattache à la précédente : L'acide salicylique, en tuant des quantités de levûre relativement considérables, agit-il chimiquement? En d'autres termes éprouve-t-il lui-même une modification, une décomposition? Ou bien n'agit-il que par contact et reste-t-il sans subir de décomposition?

Pour nous former une opinion à cet égard, nous avons ajouté un excès de levûre à des solutions de glucose dans lesquelles nous avions introduit des quantités d'acide salicylique exactement pesées, de manière à provoquer une fermentation active, et lorsque cette fermentation fut terminée, nous avons dosé l'acide salicylique. Il n'était pas facile de séparer et de récupérer l'acide salicylique *pur*. Voici le procédé qui nous donna les meilleurs résultats. Le liquide obtenu par filtration de la levûre et lavage de cette levûre avec de l'eau fut neutralisé à chaud avec du carbonate de calcium ; la solution claire filtrée fut évaporée, mélangée avec de l'acide chlorhydrique, puis agitée à plusieurs reprises avec de l'éther. La

solution éthérée abandonne, après évaporation, une masse solide colorée en brun-sombre qui, traitée par le chloroforme, se sépare d'une partie des impuretés (matières extractives). La masse brunâtre restant après la volatilisation de la solution dans le chloroforme fut mise en suspension dans l'eau. L'acide salicylique qu'elle contenait fut transformé en sel de plomb par digestion avec du carbonate de ce métal. La solution filtrée claire fut précipitée par l'hydrogène sulfuré, et le liquide séparé du sulfure de plomb, débarrassé par la chaleur de l'excès d'hydrogène sulfuré qu'il contenait, fut neutralisé à nouveau par le carbonate de chaux. L'acide salicylique fut alors extrait au moyen de l'éther, de la solution de ce sel de calcium préalablement additionné d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique. L'éther en s'évaporant abandonna cet acide à l'état de pureté. L'acide salicylique fut desséché entre 50 et 60 degrés et pesé.

Ce procédé fut appliqué dans les essais suivants :

17ᵉ Essai. — *Mélange fermentescible.* { 4 litres de solution de glucose à 3 pour 100. 1 gramme d'acide salicylique. 30 grammes de levûre.

La quantité d'acide salicylique, récupérée dans ce mélange, après la fin de la fermentation, fut de 0gr.8913 = 89.1 pour 100.

18ᵉ Essai. — *Mélange fermentescible.* { 4 litres de solution de glucose à 6 pour 100. 1 gramme d'acide salicylique. 40 grammes de levûre.

La quantité d'acide salicylique, récupérée dans cet essai, fut de 0gr.870 = 87.0 pour 100.

19ᵉ Essai. — *Mélange fermenteseible.* { 4 litres de solution de glucose à 3 pour 100. 1gr.5 d'acide salicylique. 60 grammes de levûre.

Quantité d'acide salicylique récupérée, 1gr.35 = 90.0 pour 100.

Nous croyons que le résultat de ces essais autorise les conclusions suivantes : L'acide salicylique, dans le cours de la fermentation, et tout en tuant la levûre, n'éprouve pas lui-même de modification chimique. Les pertes que l'on éprouve dans ces manipulations, pertes relativement faibles et s'élevant tout au plus à 13 pour 100, sont la conséquence naturelle des procédés compliqués nécessaires pour extraire l'acide du liquide fermenté et pour le purifier. Les divers précipités, ainsi que les liquides ajoutés avec l'éther, retenaient toujours un peu d'acide salicylique, ainsi qu'il était facile de le prouver par l'emploi des réactifs.

L'acide salicylique n'éprouve donc pas lui-même de modification lorsqu'il tue la levûre. Nous avons encore trouvé la preuve de cette assertion dans quelques autres essais qui ont été faits à l'occasion de ces discussions. Si l'acide salicylique n'est pas altéré chimiquement lorsqu'il exerce cet effet mortel sur la levûre ajoutée à une solution de glucose, il doit, après avoir arrêté l'action d'une quantité correspondante de levûre, rester capable de tuer une nouvelle quantité de levûre et agir de même peu à peu sur des quantités considérables de levûre dont on ajoutera successivement à la solution des portions déterminées.

20ᵉ Essai. — A une solution du glucose contenant 0gr.5 d'acide salicylique, on ajouta, à intervalle de quatre à cinq heures, trois fois 5 grammes et deux fois 10 grammes de levûre, ce qui fait en tout 35 grammes, c'est-à-dire 20 grammes de plus que le poids de levûre qui pouvait être tué en une fois par ces 0gr.5 d'acide salicylique. Le liquide se troubla, par l'effet de la levûre y introduite, mais il ne produisit point de fermentation.

21ᵉ Essai. — A 1 litre de solution de glucose, contenant 1gr.0 d'acide salicylique, on ajouta, à intervalles égaux, une fois 20 et quatre fois 30 grammes de levûre, soit en tout, 140 grammes, sans donner lieu à aucune fermentation.

Ces essais nous autorisent à conclure que, dans des solutions de glucose contenant de l'acide salicylique, de grandes quantités de levûre ne produisent point de fermentation, lorsque, au lieu d'ajouter cette levûre en une fois, on ne l'introduisit que par petites portions dans le liquide.

On n'a fait jusqu'à ce jour qu'un petit nombre d'essais pour déterminer l'influence exercée par l'acide salicylique sur l'émulsine qui décompose l'amygdaline (1). Si l'acide salicylique agit sur l'émulsine, comme sur la levûre, il faut, pour certaines proportions d'émulsine, d'amygdaline, d'acide salicylique et d'eau, à déterminer par l'expérience, ou que la décomposition de l'amygdaline n'ait pas lieu du tout, et que, par conséquent, l'émulsive soit absolument inactive, ou qu'une partie seulement de cette émulsine agisse sur l'amygdaline.

Comme le dosage de l'acide prussique, qui prend naissance dans cette réaction, offre le moyen de déterminer l'amygdaline décomposée, et que, par suite, la quantité d'acide prussique permet de trouver, par déduction, la quantité d'émulsine active, nous avons institué quelques essais parallèles dans cette direction. Ces essais ont prouvé, de la manière la plus précise, que l'acide salicylique entrave l'action de l'émulsine; car, lorsqu'on ajoute des quantités croissantes d'acide salicylique, on rend inactives des quantités d'émulsine de plus en plus considérables; mais cet effet de l'acide salicylique est beaucoup moins énergique que celui exercé sur la levûre. A ce dernier point de vue, nos expériences confirment les résultats des observations faites par le professeur *Schær* dans un Mémoire qui précède le nôtre dans le *Journal für praktische Chemie.*

Nous nous sommes servis, pour nos essais, d'amygdaline pure, qui était généralement dissoute dans le volume d'eau contenant l'acide salicylique. Cette solution, qui laissait toujours cristalliser une partie de son acide salicylique, fut mélangée avec une quantité pesée d'amandes douces dont on avait extrait l'huile par pression et par digestion avec de l'éther. On agita le mélange. On laissa reposer généralement pendant vingt-quatre heures dans un vase fermé, puis on soumit le tout à la distillation; on filtra pour séparer le cyanure d'argent qui s'était formé dans la dissolution de nitrate d'argent placée en avant de l'appareil distillatoire; on dissolvit ce cyanure d'argent dans l'ammoniaque, puis on le précipita immédiatement par l'acide nitrique; on le dessécha à 100 degrés et on le pesa.

Dans le premier des essais suivants, on n'ajouta point d'acide salicylique.

22ᵉ Essai. — On mélangea 5 grammes de poudre d'amandes douces, dont on avait extrait l'huile par le procédé indiqué plus haut, avec une dissolution de 2gr.5 d'amygdaline dans 100 grammes d'eau, et l'on traita le tout comme il vient d'être dit. On obtint ainsi 0gr.675 de cyanure d'argent, correspondant à 0gr.135 d'acide cyanhydrique. Les 2gr.5 d'amygdaline employés devaient fournir 0gr.132 d'acide prussique, ce qui concorde bien avec la quantité trouvée (0gr.135).

Dans les essais suivants, on employa chaque fois la même quantité d'amygdaline, et l'on prépara la solution d'acide salicylique que l'on y ajouta, de telle sorte que l'acide salicylique et l'eau fussent toujours dans le rapport de 1 pour 100. On étudia ensuite l'influence exercée sur ces mélanges par des quantités différentes de poudre d'amandes douces, c'est-à-dire que l'on détermina les quantités d'acide prussique produites chaque fois par les 2gr.5 d'amygdaline.

23ᵉ Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 2gr.5 d'amygdaline.
1 gramme d'acide salicylique.
100 grammes d'eau.

Après addition de 5 grammes de poudre d'amandes, on attendit pendant plusieurs heures sans percevoir aucune odeur d'amandes amères. On ajouta ensuite, à de courts intervalles, d'abord 3 grammes, puis 2 grammes de poudre d'amandes. Ce ne fut qu'après avoir ajouté cette dernière portion que l'on commença à sentir nettement l'odeur d'amandes amères. La quantité de cyanure d'argent obtenue, par distillation ultérieure, était de 0gr.5195, correspondant à 0gr.1044 d'acide cyanhydrique.

2gr.5 d'amygdaline, avec 5 grammes de poudre d'amandes, ne donnant que 0gr.132 d'acide prussique (Voir le 22ᵉ essai), et la quantité d'acide prussique formé dans cet essai ne correspondant qu'à 1gr.96 d'amygdaline, il est évident que le gramme d'acide salicylique contenu

(1) Voir le *Journal für praktische Chemie* [2], t. X, p. 108. — Nous en dirons autant d'une partie des essais décrits par le professeur Schær dans le Mémoire précédent.

dans le mélange a paralysé une partie considérable de 10 grammes de poudre d'amandes employés dans cet essai.

24^e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { $2^{gr}.5$ d'amygdaline. $1^{gr}.5$ d'acide salicylique. 150 grammes d'eau.

Après addition de 12 grammes de poudre d'amandes, nous perçûmes au bout de quelque temps une odeur non méconnaissable d'amandes amères. Ce mélange donna ensuite $0^{gr}.168$ de cyanure d'argent, correspondant à $0^{gr}.0337$ d'acide cyanhydrique qui correspondent, à leur tour, à $0^{gr}.638$ d'amygdaline décomposée.

En employant 12 grammes de poudre d'amandes pour $1^{gr}.5$ d'acide salicylique, dissous dans 150 grammes d'eau, ou, ce qui revient au même, en expérimentant sur 8 grammes de poudre d'amandes et 1 gramme d'acide salicylique en dissolution dans 100 grammes d'eau, on a donc obtenu un résidu de $1^{gr}.862$ d'amygdaline, soit 75 pour 100 de cette matière qui n'ont pas été décomposés.

25^e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { $2^{gr}.5$ d'amygdaline. 2 grammes d'acide salicylique. 200 grammes d'eau.

15 grammes de poudre d'amandes ne décomposèrent ce mélange qu'au bout de quelque temps, avec production d'une légère odeur d'amandes amères. Il fournit, à la distillation, $0^{gr}.120$ de cyanure d'argent, correspondant à $0^{gr}.024$ d'acide cyanhydrique.

Cette quantité d'acide provenant de $0^{gr}.457$ d'amygdaline, il résulte que $2^{gr}.043$ de cette substance n'ont pas été décomposés.

Le rapport entre les quantités d'acide salicylique et de poudre d'amandes employées était $\frac{1}{8}$ dans l'essai précédent; dans ce dernier essai, il était $\frac{1}{7.5}$. Cette faible diminution de la proportion d'amandes a eu pour effet de donner lieu à un résidu de 83 pour 100 à peu près d'amygdaline non décomposée, tandis qu'il n'en était resté que 75 pour 100 dans l'essai précédent.

26^e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { $2^{gr}.5$ d'amygdaline. $1^{gr}.5$ d'acide salicylique. 150 grammes d'eau.

Ce mélange, qui contient les mêmes éléments que ceux du 24^e essai, ne reçut que 10 grammes de poudre d'amandes, au lieu des 12 grammes du 24^e essai. On n'observa même, au bout de deux heures, qu'une odeur très-faible d'amandes amères, et le poids du cyanure d'argent obtenu ne fut que de $0^{gr}.068$. Cette quantité correspond à $0^{gr}.014$ d'acide prussique provenant de $0^{gr}.256$ d'amygdaline. Il était donc resté, sur $2^{gr}.5$ d'amygdaline, $2^{gr}.244$, c'est-à-dire 90 pour 100 qui n'avaient pas été décomposés.

27^e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { $2^{gr}.5$ d'amygdaline. 1 gramme d'acide salicylique. 100 grammes d'eau.

Ce mélange, additionné de 5 grammes de poudre d'amandes, ne présenta, au bout de vingt-quatre heures, qu'une odeur très-faible d'essence d'amandes amères; au bout de quelques heures seulement, on ne percevait absolument point d'odeur. Après la distillation, on obtint $0^{gr}.016$ de cyanure d'argent, correspondant à $0^{gr}.0032$ d'acide prussique, provenant de $0^{gr}.0606$ d'amygdaline. Sur les $2^{gr}.5$ d'amygdaline, il en est donc resté $2^{gr}.44$, c'est-à-dire 97.6 pour 100 qui n'ont pas été décomposés.

On pouvait penser que l'action de l'acide salicylique sur l'émulsine serait plus complète, lorsque cette dernière, avant de se trouver en présence de l'amygdaline, serait mise en contact avec la solution d'acide salicylique. Cette hypothèse fut pleinement confirmée par le résultat suivant :

28^e Essai. — 7 grammes de poudre d'amandes furent mélangés avec soin avec 100 grammes d'eau qui contenait 1 gramme d'acide salicylique. Une heure plus tard, on ajouta $2^{gr}.5$

d'amygdaline et l'on abandonna le tout au repos pendant vingt-quatre heures. L'acide prussique, passé à la distillation, fournit 0gr.014 de cyanure d'argent, correspondant à 0gr.003 d'acide prussique provenant de la décomposition de 0gr.053 seulement d'amygdaline. 97.9 pour 100 d'amygdaline sont donc restés inattaqués par suite de l'action antifermentescible exercée par l'acide salicylique sur l'émulsine.

Quelque vraisemblable que soit la coagulation de l'émulsine par l'acide salicylique, de même que par l'acide phénique ; quelque vraisemblable que soit cette cause de la cessation ordinaire de l'émulsine, nous avons cru devoir soumettre cette hypothèse au contrôle de l'expérience, car on n'a, ce nous semble, rien publié encore à ce sujet. L'essai était facile à faire. Il a prouvé que l'albumine des œufs, ainsi que l'émulsine, est coagulée par la solution aqueuse d'acide salicylique, et, de plus, que l'émulsine, ainsi coagulée, ne décompose plus l'amygdaline.

Nous allons résumer brièvement les résultats acquis :

1° La quantité de levûre de bière rendue inactive par l'acide salicylique, pour des quantités égales de liquide, augmente hors de toute proportion avec la quatité d'acide salicylique ajoutée, puisque, dans 1 litre de solution de glucose, 0gr.25 d'acide salicylique sont capables de tuer 1 gramme de levûre; 0gr.5 d'acide salicylique, 15 grammes de levûre, et 0gr.75 d'acide salicylique, 35 grammes de levûre. Ainsi, pendant que l'acide salicylique augmente dans le rapport de 1 : 2 : 3, les quantités de levûre tuées par cet acide augmentent dans le rapport de 1 : 15 : 55. (Essais 1-5.)

2° Au-dessous de certaines limites, c'est-à-dire quand on emploie moins de 0gr.40 d'acide salicylique par litre de solution de glucose, la propriété antifermentescible diminue beaucoup moins rapidement qu'elle ne croît au-dessus de ces limites, ce qui explique le fait, observé par Neubauer, de quantités très-petites d'acide salicylique paralysant encore des quantités très-petites de levûre dans le moût.

3° L'action antifermentescible, exercée par une quantité déterminée d'acide salicylique dans une solution de glucose sur une quantité déterminée de levûre, n'est point la même dans toutes les circonstances; elle dépend essentiellement du degré de dilution du liquide fermentescible, et elle est inversement proportionnelle à la quantité de ce dernier liquide, tandis que la quantité de glucose, du moins dans certaines limites, n'exerce pas d'influence appréciable. (Essais 6-11.)

4° Les quantités minima d'acide salicylique qui, employées dès le début, auraient enrayé immédiatement la fermentation, suffisent pour l'arrêter lorsqu'elle est déjà commencée dans une solution de glucose pure. .

5° La levûre qui a perdu, par le contact avec l'acide salicylique, la propriété de faire fermenter une solution de sucre, a perdu cette propriété pour toujours. Elle est désormais incapable de provoquer la fermentation d'une nouvelle solution de sucre, même lorsque l'on a enlevé tout l'acide salicylique par le lavage. (Essais 15 et 16.)

6° L'acide salicylique ne subit pas de modification chimique dans une solution de glucose additionnée de levûre, même lorsque cette dernière se trouve en quantité si considérable qu'elle n'est point tuée complétement par l'acide salicylique. (Essais 17-19.)

L'acide salicylique, dans des solutions de glucose qui contiennent cet adide, peut paralyser et tuer des quantités considérables de levûre, pourvu qu'on introduise cette levûre peu à peu, par petites portions. (Essais 20 et 21.)

8° L'acide salicylique exerce aussi sur l'émulsine, qui décompose l'amygdaline, une action antifermentescible, mais cette action est moins énergique que celle exercée par ce même acide sur la levûre. Dans une solution de 1 pour 100, il est capable de rendre inactive l'émulsine contenue dans cinq à six fois son poids d'amandes douces dont on a extrait l'huile. Cet effet est dû à la coagulation de l'émulsine. Lorsque la quantité de pâte d'amandes augmente, il n'y a que la quantité d'émulsine dépassant cette quantité limitée qui agisse sur l'amygdaline.

Nous avons complété les expériences précédentes par l'étude des effets antifermentescibles produits par l'acide salicylique sur quelques autres acides aromatiques voisins de l'acide salicylique. Nous allons faire connaître sommairement les résultats de ces essais.

L'acide crésotinique, homologue à l'acide salicylique, possède, d'après les essais préliminaires que l'un de nous a publiés dans le *Journal für praktische Chemie*, des propriétés antifermentescibles aussi énergiques que celles de l'acide salicylique. Nous avons répété ces essais avec l'acide crésotinique, préparé avec du crésol bouillant à 203 degrés, et nous avons obtenu le même résultat.

L'acide benzoïque entrave aussi la fermentation alcoolique, mais à un degré beaucoup moins élevé que l'acide salicylique.

29e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 1 litre de solution de glucose. $0^{gr}.5$ d'acide benzoïque.

Une addition de 5 grammes de levûre eut pour effet de faire naître une vive fermentation qui se ralentit, mais ne fut point supprimée lorsque l'on eut ajouté au mélange $0^{gr}.5$ d'acide benzoïque.

30e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 1 litre de solution de glucose. $0^{gr}.5$ d'acide benzoïque.

3 grammes de levûre produisirent dans ce mélange une fermentation faible, il est vrai, mais encore sensible.

31e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 1 litre de solution de glucose. $0^{gr}.75$ d'acide benzoïque.

20 grammes de levûre, ajoutés au liquide, y déterminèrent une fermentation très-violente.

Nous rapprochons ci-dessous les 3e et 5e essais d'une part, et les 29e, 30e et 39e essais d'autre part; le tableau permet de reconnaître combien l'acide benzoïque possède, à un moindre degré que l'acide salicylique, la propriété d'entraver la fermentation alcoolique.

3e Essai.	$0^{gr}.5$ d'acide salicylique. 15 grammes de levûre	Pas de fermentation.
5e Essai.	$0^{gr}.75$ d'acide salicylique. 50 grammes de levûre.	Pas de fermentation.
	$0^{gr}.75$ d'acide salicylique. 60 grammes de levûre.	Fermentation faible.
29 et 30e Essais.	$0^{gr}.5$ d'acide benzoïque. 5 grammes de levûre.	Forte fermentation.
	$0^{gr}.5$ d'acide benzoïque. 3 grammes de levûre.	Fermentation faible, mais sensible.
31e Essai.	$0^{gr}.75$ d'acide benzoïque. 20 grammes de levûre.	Forte fermentation.

On voit que, dans ces conditions, la propriété antifermentescible de l'acide salicylique est à peu près cinq fois aussi considérable que celle de l'acide benzoïque.

Acide chlorsalylique, préparé avec l'acide salicylique, traité par le pentachlorure de phosphore.

33e Essai. — 5 grammes de levûre firent fermenter 1 litre de solution de glucose, contenant $0^{gr}.5$ d'acide chlorsalylique; cependant la fermentation fut complétement enrayée par l'addition de 5 autres grammes d'acide chlorsalylique. Cet acide agit donc moins énergiquement que l'acide salicylique, mais plus que l'acide benzoïque.

L'acide chlordracylique isomère, avec l'acide chlorsalylique, et préparé par la réaction du pentachlorure de phosphore sur l'acide paraoxybenzoïque, possède également des propriétés antifermentescibles manifestes, bien que sa faible solubilité ne permette pas d'obtenir des résultats exacts.

L'acide amygdalique, isomère avec l'acide crésotinique, est impuissant à enrayer la fermentation alcoolique.

L'acide gallique, dont on ajouta 3 grammes à 1 litre de solution de sucre contenant 5 grammes de levûre, s'est montré absolument incapable de troubler ou de paralyser la fermentation. Il en a été de même de l'acide pyrogallique, avec lequel on fait une expérience semblable.

L'acide phtalique et l'acide isophalique, employés en même proportion que l'acide chlorsalylique dans le 32e essai, ont été inactifs.

Leipzig, juin 1875.

ACTION
DES ACIDES CHLOROSALYLIQUE, SALICYLIQUE ET PARAOXYBENZOÏQUE
SUR LES ALCALIS EN FUSION.

Par M. le docteur Hermann Ost.

Depuis que le professeur Kolbe a préparé l'acide salicylique au moyen du phénate de sodium et de l'acide carbonique, et que nous disposons de quantités considérables de cette matière, il est devenu possible d'en soumettre les dérivés à une étude approfondie. J'ai donc repris l'étude de l'acide chlorosalylique, dérivé de l'acide salicylique. Il a paru particulièrement intéressant de décider si l'acide chlorosalylique, fondu avec de la potasse, se transforme exclusivement en acide salicylique ou s'il se forme en même temps un autre des trois acides oxybenzoïques isomères. Kékulé a déjà prouvé en 1860 (1) que l'on ne peut pas remplacer le chlore de l'acide chlorosalylique par l'hydroxyle, lorsque l'on a recours, pour atteindre ce but, soit à l'oxyde d'argent et à l'eau, soit à la solution aqueuse ou alcoolique de potasse. On ne parvient à ce résultat qu'en faisant usage de l'hydrate de potassium en fusion. Kékulé a trouvé que dans ce dernier cas l'acide salicylique est régénéré; il fait observer en outre que la réaction est complexe et que tout l'acide chlorosalylique ne se transforme pas en acide salicylique. Cependant cette transformation fut considérée plus tard comme toute naturelle, lorsque la théorie de la position des atomes dans les dérivés du benzol eut trouvé crédit auprès de la plupart des chimistes. Il était démontré, croyait-on, que l'acide chlorosalylique ne pouvait donner que de l'acide salicylique et qu'inversement un acide benzoïque monochloré était de l'acide chlorosalylique, s'il se transformait en acide salicylique, sous l'influence des alcalis en fusion, parce que dans tous les deux le chlore et l'hydroxyle se trouvaient à la même place, parce qu'ils appartenaient tous les deux à la série que la nomenclature caractérise par le préfixe *ortho*.

Dans ces derniers temps on a fait un fréquent usage de la potasse en fusion pour déterminer la position du chlore, du brome et de l'iode dans les combinaisons aromatiques. On partait de ce principe : une combinaison chlorée, bromée ou iodée est transformée par ce réactif en la combinaison oxygénée de la même série. Quelques exceptions observées furent attribuées à l'impureté de la substance employée ou à une modification partielle de la constitution de la molécule, mais, en général, on n'en tint pas grand compte.

Le travail que je présente a été entrepris pour vérifier ces conceptions.

Il me sembla que la matière la plus convenable pour la préparation de grandes quantités d'acide chlorosalylique était le salicylate basique de sodium, que l'on obtient directement en traitant le phénate de sodium par l'acide carbonique. On pouvait supposer que l'on parviendrait facilement à y introduire deux atomes de chlore et que l'on obtiendrait peut-être un acide chlorosalylique tout à fait exempt d'acide salicylique.

Plusieurs essais ont prouvé cependant que les chlorures de phosphore agissent beaucoup trop énergiquement; il se produit un violent dégagement de gaz, même lorsqu'on n'ajoute le chlorure que peu à peu, et la plus grande partie de la masse se carbonise. Le sel neutre de

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVII, p. 159.

soude lui aussi ne donne qu'une petite quantité d'acide chlorosalylique; de plus le mélange des deux corps solides présente des difficultés pratiques. On renonça donc également à cette méthode pour opérer d'après celle de Glutz (1).

Cette dernière consiste à chauffer longtemps un éther de l'acide salicylique avec du pentachlorure de phosphore dans un appareil muni d'un tube de condensation à reflux. Cette méthode est la plus commode, cependant elle donne lieu à des pertes considérables, parce qu'à la fin de la réaction le contenu de la cornue se décompose et se carbonise en se boursouflant violemment. Il n'y avait aucun avantage à interrompre l'opération avant cette carbonisation, car le résidu de la cornue était toujours formé, pour la plus grande partie, d'acide salicylique, ce qui est d'accord avec les observations précédentes (2).

L'acide chlorosalylique le plus pur est celui que l'on prépare à l'aide du trichlorure de l'acide chlorosalylique $C^6 \left\{ \begin{matrix} H^4 \\ Cl \end{matrix} \right\} C\,Cl^3$ qui se dépose par le repos en grands cristaux rhombiques (3), mais on peut aussi préparer l'acide chlorosalylique, au moyen du mélange de chlorure d'acide salicylique et du chlorure d'acide chlorosalylique. On décompose par l'eau, on traite par un excès de chaux et on fait cristalliser à plusieurs reprises. On obtient ainsi l'acide chlorosalylique dans un tel état de pureté que le perchlorure de fer ne fait plus apparaître la moindre trace de coloration violette. La forme cristalline permet de se rendre compte approximativement de la pureté de l'acide. Quand il est pur, il cristallise en cristaux petits et courts; mélangé d'une petite quantité d'acide salicylique, il cristallise en belles et longues aiguilles.

Je préparai, par la méthode de Glutz, à peu près une partie d'acide chlorosalylique avec cinq parties d'acide salicylique.

Je plaçai alors un mélange intime d'acide chlorosalylique et de potasse caustique pulvérisée, en excès, dans une capsule d'argent et je chauffai lentement au bain de sable, jusqu'à ce qu'une vive réaction apparût. La masse se boursoufla violemment et la réaction se termina sans qu'il fût nécessaire de continuer à chauffer. La masse fondue se dissolvit facilement dans l'eau; elle contenait beaucoup de chlorure de calcium. Lorsque j'acidulai par l'acide chlorhydrique, il se déposa un précipité amorphe et floconneux. Bientôt apparurent aussi des cristaux qui cependant étaient complétement différents de ceux de l'acide salicylique et de l'acide chlorosalylique. Le fer donna naissance à une coloration violette intense. Je filtrai à chaud le produit de ces opérations. Le corps amorphe resta presque tout entier sur le filtre; le liquide filtré fut agité avec de l'éther, je distillai cet éther et je chauffai le résidu, après l'avoir desséché au bain-marie.

Quelques aiguilles d'acide salicylique se sublimèrent pendant que je chauffais; aussi traitai-je la masse pulvérisée avec du chloroforme qui dissolvit l'acide salicylique et un peu d'acide chlorosalylique non décomposé, mais qui laissa la plus grande partie de l'extrait éthéré.

Cet extrait se composait, je ne tardai pas à le constater, d'acide oxybenzoïque. Je le décolorai complétement avec du charbon animal : résultat facile à obtenir; je le fis cristalliser et je l'analysai :

I. 0gr.2930 de matière, brûlés avec de l'oxyde de cuivre et de l'oxygène, donnèrent 0gr.6543 de CO^2 et 0gr.1140 de H^2O.

II. 0gr.2295 de substance donnèrent 0gr.5120 de CO^2 et 0gr.0910 de H^2O.

			Trouvé.	
		Calculé.	I	II
C^7	=	60.87	60.90	60.84
H^6	=	4.35	4.32	4.41
O^3	=	34.78	.....	.....
		100.00		

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 194.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVII, p. 149.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 195.

Bien que ces nombres correspondent parfaitement à la formule, l'acide oxybenzoïque ainsi obtenu paraît cependant être souillé par des traces de matières étrangères qu'il retient avec ténacité. En effet le point de fusion était situé entre 192-193 degrés, au lieu de l'être à 200 degrés, et il était impossible de l'élever par des cristallisations répétées. L'acide chlorosalylique préparé avec une autre portion de la même matière, par le même procédé, fondait déjà à 190 degrés. Dans ce dernier cas aussi ce fut en vain que l'on eut recours à des cristallisations répétées, et que l'on agita avec du sulfure de carbone. La température de fusion ne s'éleva à 198 degrés qu'après traitement par le carbonate de baryte et nouvelle précipitation de l'acide. La forme cristalline était exactement la même que celle de l'acide oxybenzoïque préparé avec l'acide sulfobenzoïque. Je constatai également l'identité de l'acide oxybenzoïque obtenu comme je l'ai dit, en en préparant quelques sels. Il me fut impossible d'obtenir à l'état cristallin le sel de baryte et le sel de chaux; ils se desséchèrent en prenant un aspect gommeux; le sel de cadmium cristallisa en aiguilles microscopiques réunies en petites lentilles (1).

Il était facile de prouver que l'acide oxybenzoïque, traité par le chloroforme, ne contenait pas d'acide salicylique; le perchlorure de fer ne produisit pas de coloration violette. On constata de même l'absence de l'acide paraoxybenzoïque qui est également presque insoluble dans le chloroforme, car l'acide même qui cristallise en dernier lieu ne contenait pas d'eau de cristallisation. Une quantité pesée d'acide paraoxybenzoïque sec, obtenue par les procédés susdits, ne diminua pas de poids, dans un espace raréfié, au dessus de l'acide sulfurique.

L'acide paraoxybenzoïque, dans les mêmes circonstances, perd une molécule d'eau de cristallisation. L'eau de baryte, versée dans une solution concentrée dudit acide oxybenzoïque, ne produisit pas de précipité de paraoxybenzoate basique de baryte.

Les produits extraits par le chloroforme furent, après évaporation de ce dissolvant, dissous dans l'eau chaude et mélangés avec un excès de chaux. Il se forma un faible précipité de salicylate basique de chaux, précipité duquel je séparai l'acide salicylique que je reconnus à sa forme cristalline et à sa réaction intense avec le fer. Sa quantité était de beaucoup inférieure à celle de l'acide oxybenzoïque. Dans la liqueur filtrée je trouvai, combiné avec la chaux, un peu d'acide chlorosalylique non décomposé, à côté de produits résineux et de traces d'acide paraoxybenzoïque, qui s'étaient dissoutes dans le chloroforme chaud.

Je ne pus pas parvenir à obtenir sous forme analysable le précipité amorphe qui possédait des propriétés faiblement acides; aussi ai-je renoncé provisoirement à en faire une étude approfondie.

Les singulières réactions de l'acide salicylique, en présence de la potasse et de la soude en fusion, me décidèrent à répéter les essais de fusion avec l'acide chlorosalylique, dans diverses conditions, et notamment aussi avec la soude. Les produits obtenus furent toujours essentiellement les mêmes. On ne put, dans aucun cas, éviter la formation du corps amorphe, cependant il se produisait en moins grande quantité et les oxyacides avec plus d'abondance que dans toute autre circonstance, lorsque l'on employait à peu près 2-2 $^1/_2$ parties d'hydrate de potasse pour une partie d'acide chlorosalylique, et la réaction s'accomplissait avec régularité. Pour atteindre ce résultat et pour observer les gaz qui auraient pu se dégager, je plaçai l'acide chlorosalylique et l'hydrate de potasse intimement mélangés, dans une cornue, et je chauffai lentement au bain d'huile. La combinaison de l'acide chlorosalylique et de la potasse s'effectue à 150 degrés environ, et pendant que la température s'élève rapidement, la réaction ultérieure s'accomplit. On a soin de retirer à plusieurs reprises la cornue du bain d'huile, sinon la réaction serait trop vive. Lorsque le boursouflement cesse, l'acide chlorosalylique est disparu. Le thermomètre indique constamment 200 degrés (2). Comme on ne trouve que de l'eau dans le récipient, qu'il ne se dégage pas de gaz et que le contenu de la cornue, peu coloré, ne présente pas de trace de décomposition profonde, il est surprenant que la transformation en oxyacides soit si incomplète et qu'il se forme tant de produits secondaires. Il

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 30.

(2) D'après Kékulé, l'hydrate de potasse, à 250 degrés, n'agit pas encore sur l'acide chlorosalylique (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVII, p. 159).

ne sert à rien de chauffer à 250 degrés. L'acide salicylique et l'acide paraoxybenzoïque ne sont plus modifiés par l'excès de potasse.

Pour déterminer approximativement les quantités des produits formés, la masse fondue de 45 grammes d'acide chlorosalylique, après avoir été acidulée, fut épuisée par l'eau bouillante, et les oxyacides furent isolés par le procédé indiqué plus haut, qui est parfaitement propre à les séparer. On obtint ainsi 10 grammes $^1/_2$ d'acide oxybenzoïque et 5 grammes d'acide salicylique.

Quand on laisse la réaction de la potasse se produire tumultueusement, il se forme relativement moins d'acide salicylique; c'est le contraire qui a lieu quand on fond avec de la soude (1 partie d'acide chlorosalylique pour 2 parties d'hydrate de soude). La réaction est alors beaucoup plus tranquille, et il se forme des quantités à peu près égales des deux acides. Le cours de la réaction n'est pas modifié, lorsqu'on étend en quelque sorte le mélange par addition de carbonate de potasse ou d'une dose d'hydrate plus considérable, ou qu'on remplace l'acide salylique libre par du chlorosalylate de potasse.

Les choses se passent tout autrement, lorsque l'on chauffe 1 molécule d'acide avec 2 molécules seulement de potasse ou de soude. La réaction qui s'accomplit déjà, au-dessous de 200 degrés, est excessivement violente; on n'obtient que de très-petites quantités d'oxyacides; le produit principal de la réaction se compose de grandes masses d'une résine noire.

Je n'ai pu, dans aucun cas, déceler la présence du troisième isomère, l'acide paraoxybenzoïque. J'ai, à plusieurs reprises, essayé si les dernières portions d'acide oxybenzoïque qui cristallisaient ne contenaient pas d'acide paraoxybenzoïque; j'ai recherché l'eau de cristallisation, j'ai traité par la baryte, mais je n'ai pas trouvé trace d'acide paraoxybenzoïque. S'il en était passé de petites quantités dans la solution chloroformique, on les aurait retrouvées mélangées à l'acide salicylique; mais ce dernier précipité du sel basique de chaux se montre parfaitement pur. Son point de fusion était situé à 157 degrés.

Pendant longtemps il fut impossible de faire cadrer avec la théorie ce fait surprenant . l'acide chlorosalylique, dans toutes les circonstances, produit de l'acide oxybenzoïque, et cet acide oxybenzoïque est le produit principal des réactions susdites. Ce fait fit supposer que peut-être il se forme d'abord uniquement de l'acide salicylique, et que ce dernier est transformé en acide oxybenzoique par la potasse ou la soude en fusion. Pour éclaircir ce point, je chauffai de l'acide salicylique, dans une cornue d'argent, avec de la potasse caustique, jusqu'à ce qu'il se produisît une réaction, pendant laquelle il se dégagea beaucoup de phénol; lorsque j'acidulai, il ne se précipita pas d'acide salicylique volumineux, il ne se précipita pas non plus d'acide oxybenzoïque, contrairement à mon attente, mais le troisième isomère, l'acide paraoxybenzoïque, se déposa en cristaux.

Au commencement, la forme cristalline de cet acide donna lieu à des méprises, car tandis que l'acide pur, lorsqu'il se dépose de solutions concentrées, cristallise exclusivement en prismes obliques à base rhombe, il cristallise au contraire en longues aiguilles semblables à celles de l'acide salicylique, dans les solutions salines et surtout lorsqu'il est très-impur. Cependant ces aiguilles, comme on peut très-bien l'observer sous le microscope, ne tardent pas à se décomposer en prismes obliques courts. En général, les formes et le groupement des cristaux se confondent souvent chez les trois acides, de telle sorte que la forme cristalline ne permet pas de juger de leur pureté avec certitude. Cependant, dans le cas qui nous occupe, l'acide paraoxybenzoïque était complétement exempt d'acide salicylique ainsi que d'acide oxybenzoïque. Je constatai, après l'avoir à peu près débarrassé de la matière qui le colorait en rouge, qu'il était complétement identique à l'acide préparé avec le phénate de potassium et l'acide carbonique. Je renouvelai l'essai de fusion avec une plus grande quantité de potasse; lorsque j'acidulai, l'acide salicylique se précipita sans altération, et il ne se forma pas d'acide paraoxybenzoïque ni d'acide oxybenzoïque. Il en fut de même lorsque j'employai la potasse, au lieu de la soude.

Pour expliquer ces singuliers phénomènes, j'instituai une série d'essais dont le professeur

Kolbe a déjà consigné les plus importants résultats, dans le *Journal für praktische Chemie* [2], t. X, p. 451 et suivantes. Je prends la liberté de les exposer ici, avec plus de détails.

Le salicylate neutre de potasse, que l'on obtient en neutralisant de la lessive de potasse ou du carbonate de potasse par de l'acide salicylique et en évaporant à siccité, avec précaution, se dédouble nettement, lorsqu'on le chauffe à 210-220 degrés, en paraoxybenzoate basique de potasse, en phénol et en acide carbonique :

$$\left.\begin{array}{l} C^6\left\{\begin{array}{l}H^4\\COOK\end{array}\right\}OH \\ C^6\left\{\begin{array}{l}H^4\\COOK\end{array}\right\}OH \end{array}\right. = \underbrace{C^6\left\{\begin{array}{l}H^4\\COOK\end{array}\right\}OK}_{\text{Paraoxybenzoate basique de potasse.}} + C^6H^5O^4 + CO^2$$

L'expérience a été faite dans une cornue, au bain-marie; il a été facile de constater au moyen de l'eau de chaux le dégagement d'acide carbonique. J'ai pesé le phénol distillé. Ce dernier est parfaitement pur, il cristallise immédiatement et son poids est exactement celui qui a été indiqué par le calcul; le poids du résidu resté dans la cornue était aussi à peu de chose près celui qu'exige la formule. Au fur et à mesure que le phénol distille, l'acide salicylique se transforme en acide paraoxybenzoïque, et lorsque la quantité de phénol calculée se trouve dans le récipient, on est certain que tout l'acide salicylique est complétement transformé. On obtient de cette façon l'acide paroxybenzoïque assez fortement coloré, car l'oxygène de l'air contenu dans la cornue oxyde le phénol mis en liberté, et il n'est pas facile de l'obtenir blanc. Mais si l'on évite l'accès de l'air atmosphérique et que l'on opère par exemple dans un courant d'acide carbonique, l'acide paraoxybenzoïque qui prend naissance est presque aussi incolore que l'acide salicylique employé. L'acide carbonique n'agit pas sur le paraoxybenzoate basique de potasse sec, mais il décompose ce sel en solution aqueuse, en formant un sel neutre et du carbonate de potasse. On prépare en ce moment d'après cette méthode de grandes quantités d'acide paraoxybenzoïque dans le laboratoire de M. Kolbe. Le procédé est excessivement simple et très-commode depuis que l'on peut disposer de grandes quantités d'acide salicylique. Cette méthode est bien préférable à celle qui consiste à faire usage du phénate de potassium et de l'acide carbonique, car le premier de ces deux corps est assez difficile à préparer, et la facilité avec laquelle il fond à haute température contrarie l'action de l'acide carbonique.

Toute autre est la réaction du salicylate neutre de soude. Il se dégage bien à la vérité les mêmes quantités de phénol et d'acide carbonique que lorsqu'on fait usage du sel de chaux, mais le résidu se compose de salicylate basique de soude, et ne contient pas une trace d'acide paraoxybenzoïque. Enfin, le contenu de la cornue fut exposé longtemps à une température de 100 degrés, mais l'acide précipité et desséché se dissolvit facilement dans le chloroforme. L'équation de décomposition est du reste la même que pour le sel de potasse.

Les propriétés des autres oxydes métalliques examinés jusqu'aujourd'hui sont aussi analogues à celle de la soude; le salicylate neutre de baryte, le salicylate neutre de strontiane et le salicylate neutre de chaux, après avoir été chauffés à 220 degrés, abandonnent les salicylates basiques correspondants qui sont difficilemeut solubles; la potasse fait donc exception sous ce rapport.

J'examinerai bientôt comment se comportent les sels d'autres bases et notamment le sel de lithium et le sel de thallium, lorsqu'on les chauffe.

Ainsi s'explique la réaction singulière du phénate de potassium en présence de l'acide carbonique; tandis que ce sel, à basse température, donne principalement de l'acide carbonique, à 220 degrés et au-dessus, il ne se produit que de l'acide paraoxybenzoïque.

Une difficulté de la transformation de l'acide salicylique en acide paraoxybenzoïque, c'est que la moitié de l'acide employé se retransforme en acide carbonique et en phénol. Pour éviter cet inconvénient, j'ai essayé de chauffer le sel basique, au lieu du sel neutre. Je supposais que ce sel basique se transformait directement en paraoxybenzoate basique de potasse, sans former de phénol, ni d'acide carbonique. Cependant, de nombreux essais ont prouvé que, dans ces conditions, il distille également du phénol. Il y avait, dans le résidu, de grandes quantités de carbonate de potasse. Voici comment je procédai : je chauffai, une fois, à 220 de-

grés, 1 molécule d'acide salicylique avec 2 molécules d'hydrate de potasse, ces deux corps étant intimement mélangés; une autre fois j'évaporai à siccité, avec précaution, le sel neutre de potasse dissous dans l'eau avec une quantité équivalente de lessive de potasse, et je plaçai le résidu dans la cornue. Dans ce dernier essai il était absolument impossible d'expliquer d'où provenait la quantité d'hydrogène nécessaire à la formation du phénol. Pour étudier la réaction avec plus de soin, je commençai par préparer du salicylate basique de potasse aussi pur que possible. Une quantité arbitraire d'acide salicylique fut neutralisée exactement avec un volume mesuré de lessive de potasse pure et surtout exempte d'acide carbonique, puis j'ajoutai le même volume de cette solution de lessive de potasse et j'évaporai rapidement. Le produit était complétement exempt d'acide carbonique, ainsi que je le constatai. J'en chauffai lentement, à 220 degrés, une quantité pesée, dans un courant d'hydrogène; je fis le même essai dans un courant d'acide carbonique. La réaction fut exactement la même dans les deux cas; il ne se dégagea pas de trace d'eau; par contre il distilla du phénol pur, cristallisant peu de temps après, et dont la quantité correspondait exactement à la décomposition de la moitié de l'acide salicylique dont on avait fait usage. On avait employé 17 grammes de matière; il en distilla 3 grammes $^3/_4$, et il en resta 13 grammes dans la cornue. Il faut donc que le salicylate basique de potasse contienne de l'eau, qu'il est impossible d'éliminer de la combinaison, à l'état d'eau. La réaction s'explique alors très-simplement. Elle est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{\begin{array}{l} C^6\left\{\begin{array}{l}H^4\\ COOK\end{array}\right\}OK \\ C^6\left\{\begin{array}{l}H^4\\ COOK\end{array}\right\}OK \end{array}}_{\text{Salicylate basique de potasse.}} + H^2O = \underbrace{C^6\left\{\begin{array}{l}H^4\\ COOK\end{array}\right\}OK}_{\text{Paraoxybenzoate basique de potasse.}} + CO\left\{\begin{array}{l}OK\\ OK\end{array}\right\} + C^6H^5OH$$

Le carbonate de potasse se trouve en quantité considérable dans le résidu de la cornue.

Je renonçai à analyser le salicylate basique de potasse, car il est difficile de préparer ce corps chimiquement pur et il absorbe facilement l'humidité; l'unique molécule d'eau qui s'y trouve exerce du reste peu d'influence sur la composition centésimale de ce sel.

Le salicylate basique de soude se comporte tout autrement. La meilleure manière de le préparer consiste à chauffer le sel neutre dans un courant d'acide carbonique à 220 degrés. Ce mode de formation prouve sa fixité; mais il supporte une température bien plus élevée; on peut le chauffer jusqu'à 300 degrés, sans qu'il subisse d'altération sensible; tout au plus apparaît-il une faible odeur de phénol. Il en est de même avec le sel de baryte, le sel de strontiane et le sel de chaux; et comme il faut y joindre aussi le paraoxybenzoate basique de potasse, c'est certainement à cette absence de fixité du salicylate basique de potasse qu'il faut attribuer la transformation de l'acide salicylique en acide paraoxybenzoïque par la potasse. Il ne peut pas se former de salicylate basique, lorsque l'on chauffe le sel neutre de potasse, parce qu'il se décomposerait à la même température, et parce que la quantité d'eau nécessaire à son existence fait défaut. C'est pour cela qu'il se transforme en paraoxybenzoate isomère.

Je continuai à chauffer l'acide salicylique avec plus de 2 molécules de potasse; et je commençai par peser, pour 1 molécule d'acide, 3 molécules d'hydrate de potasse. J'employai à cet effet de la potasse caustique, aussi pure que possible, qui avait été encore une fois fondue, puis pulvérisée rapidement. Je chauffai dans un petit matras muni d'un bouchon percé, tout simplement posé sur le matras, mais non adhérent; on pouvait, par l'ouverture, plonger de temps en temps un thermomètre dans la masse fondue. Après avoir chauffé environ pendant une demi-heure à 220 degrés, j'essayai une petite quantité de la matière et j'y trouvai tout l'acide salicylique non altéré. Je laissai alors la température monter à 250 degrés et je soumis toute la masse fondue à un essai approfondi. Tout était en effet resté inaltéré; il ne s'était pas formé d'acide paraoxybenzoïque, ni de phénol, ni d'acide carbonique; l'acide chlorhydrique reprécipita de l'acide salicylique pur.

Je renouvelai dans une cornue cet essai, dont le résultat me surprit vivement, et après m'être convaincu, en essayant une petite quantité de matière, que mes premières observations étaient exactes, je chauffai plus fort; je chauffai autant que le permettait le bain

d'huile; la température atteignit 300 degrés. Au bout de quinze minutes à peu près, il me fut impossible de retrouver de l'acide salicylique dans la masse; lorsque j'acidulai, il se dégagea des masses d'acide carbonique et il se sépara une grande quantité de phénol. Après avoir évaporé le phénol, j'agitai de l'éther, mais il me fut impossible, avec ce dernier, de rien extraire de la solution aqueuse. La réaction s'accomplit nettement, d'après l'équation suivante :

$$C^6 \left\{ \begin{matrix} H^4 \\ COOK \end{matrix} \right\} OH \quad + \quad 3KOH \quad = \quad C^6H^5OK \quad + \quad CO \left\{ \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix} \right\} \quad + \quad 2H^2O$$

Il y avait de l'eau dans le récipient; il ne s'était pas dégagé de gaz.

J'obtins le même résultat en chauffant 1 molécule de salicylate neutre de potasse et 2 molécules de potasse, puis 1 molécule du salicylate basique de potasse et 1 molécule d'hydrate de potasse.

4 molécules de potasse chauffées avec 1 molécule d'acide salicylique donnent de tout autres résultats. Le mélange supporta une température de 170 degrés, sans que l'acide salicylique subît une modification; il n'y eut de décomposition partielle en acide carbonique et en phénol que lorsque j'eus prolongé l'action d'une température de 300 degrés, et même supérieure. Dans cette expérience, il ne se forme pas plus de traces d'acide salicylique que dans les essais précédents.

6 molécules d'hydrate de potasse ne réagirent plus du tout, à 300 degrés, sur l'acide salicylique; par contre, l'acide qui, au début, était un peu coloré, se décolora presque complétement. Les petites impuretés adhérentes avaient donc été décomposées par la potasse; l'acide lui-même, au contraire, n'avait pas été du tout attaqué. L'expérience répétée plusieurs fois donna toujours le même résultat.

Je découvris alors pourquoi l'acide salicylique, qui se forme pendant la fusion de l'acide chlorosalylique, n'était plus modifié par l'excès de potasse. Après les premiers essais de fusion de l'acide salicylique avec un peu de potasse, essais qui avaient fournis de l'acide paraoxybenzoïque, il parut incompréhensible que, dans le cas précédent, il ne se fût pas formé d'acide paraoxybenzoïque, au lieu d'acide salicylique. Je fis un nouvel essai dans cette direction, avec l'acide chlorosalicyque, en prenant, comme précédemment, 1 partie d'acide pour 2 parties de potasse, ou environ 1 molécule de l'un pour 6 de l'autre, et lorsque la réaction fut terminée, je maintins longtemps la température à 250 degrés. Ici aussi l'acide salicylique formé ne subit pas d'altération et il fut impossible de trouver aucune trace d'acide paraoyxbenzoïque.

La transformation de l'acide salicylique en acide paraoxybenzoïque isomère n'est donc possible qu'avec le salicylate neutre ou basique de potasse; une addition ultérieure de 1 molécule d'hydrate de potasse à ce dernier empêche complétement le changement de structure. Il ne restait plus à décider qu'une question de limite : ne se forme-t-il plus d'acide paraoxybenzoïque, lorsqu'on emploie 1 molécule d'acide salicylique, pour 2 molécules $^1/_2$ de potasse? L'essai fut fait et je trouvai que dans ce cas il se produit encore de l'acide paraoxybenzoïque; cependant, la plus grande partie de l'acide salicylique est décomposée en phénol et en acide carbonique.

En chauffant l'acide salicylique avec plus de 2 molécules de soude, nous voyons combien il est nécessaire de séparer le mode d'action chimique de la potasse et de la soude. 6 molécules d'hydrate de potasse fondu, puis rapidement pulvérisé, attaquent vivement l'acide salicylique : au bout d'un quart d'heure de chauffage environ, il ne se trouvait presque plus d'acide indécomposé dans la masse fondue; il s'était, en grande partie, transformé en phénate et en carbonate de sodium. Même réaction avec 7 molécules ou 1 molécule de salicylate de soude et 6 molécules d'hydrate de soude. Il faut 8 molécules de ce dernier pour produire à peu près le même effet que 6 molécules de potasse; dans ce cas il ne se développa qu'une faible odeur de phénol; la plus grande partie de l'acide était inaltérée. Il n'y a pas décomposition complète, en phénol et en acide carbonique, avec 3 molécules de soude, comme avec 3 molécules de potasse à 300 degrés; le même effet n'est produit que par 4 molécules de soude; 3 molécules de soude ne produisent qu'une décomposition incomplète. Il était indifférent de chauffer le sel neutre de soude avec 2 molécules ou l'acide libre avec 3 molécules. Dans aucun cas, l'acide salicylique ne se décomposa en l'un des acides isomères.

J'étais ainsi amené à supposer que l'acide paraoxybenzoïque peut se transformer en acide salicylique sous l'influence de la soude, comme l'acide salicylique se transforme en acide paraoxybenzoïque sous l'influence de la potasse. Je soumis donc à un examen approfondi la réaction des alcalis en fusion sur l'acide paraoxybenzoïque. Je ferai remarquer d'abord que je ne suis point parvenu à préparer, à l'aide de cet acide, un des acides isomères, et que, du reste, ses réactions sont analogues à celles de l'acide salicylique.

Les paraoxybenzoates neutres de potasse et de soude, chauffés à 220 degrés, se décomposent essentiellement en un sel basique, en phénol et en acide carbonique; cependant, la réaction n'est pas aussi nette qu'avec l'acide salicylique. Toute la quantité de phénol calculée ne passe pas dans le récipient, et il y a dans le résidu, même quand on opère à l'abri de l'air, de petites quantités de produits charbonnés accessoires. Ces produits augmentent de quantité quand on chauffe plus fort; il se dégage aussi de l'acide carbonique, lorsque l'on acidule; du reste, l'acide paraoxybenzoïque reste sans subir d'altération. Les sels basiques, préparés par évaporation de 1 molécule d'acide avec 2 molécules d'alcali donnent à 220 degrés des traces de phénol et d'autres produits oléagineux; ils en donnent davantage à plus haute température, mais à 300 degrés ils sont bien loin d'être complétement décomposés. Le sel neutre et le sel basique de baryum sont comparables aux sels alcalins; seulement, avec le sel neutre le phénol et l'acide carbonique ne commencent à se dégager qu'entre 240 et 250 degrés. Dans tous les cas, l'acide paraoxybenzoïque fut reprécipité, assez fortement coloré; il cristallisa, en grande partie, en aiguilles, comme on l'a déjà mentionné plus haut.

6 molécules de potasse ne décomposent pas l'acide paraoxybenzoïque, même lorsque l'on chauffe longtemps à 300 degrés; on obtient, au contraire, par la fusion, de l'acide plus pur que celui qu'on avait employé. Ici, 6 molécules de soude se comportent comme 6 molécules de potasse. 3 molécules de potasse produisent, à la même température, un dédoublement presque complet, en acide carbonique et en phénol, tandis que plus de 2 molécules de soude ne peuvent décomposer l'acide paraoxybenzoïque, à des températures qui ne dépassent pas 300 degrés. 4 molécules ne modifièrent aucunement l'acide paraoxybenzoïque; pour 3 molécules seulement il se développa une odeur considérable de phénol et l'acide s'était coloré en jaune.

De ces essais, il résulte que l'acide salicylique et l'acide paraoxybenzoïque, chauffés avec des bases, ne se transforment pas facilement, dans toutes les circonstances, en acide carbonique et en phénol. Ce dédoublement n'est provoqué que par une quantité déterminée d'alcali; un excès d'alcali l'empêche complétement.

Quant aux autres conclusions à tirer de ce travail, le professeur Koller les a déjà indiquées dans l'article du *Journal für praktische Chemie*, intitulé : *Rückblick auf das Iahr* 1874 (1).

Il est impossible de déduire d'un seul essai de fusion la manière dont une substance organique se comporte d'une manière générale en présence des alcalis. D'abord, on ne peut établir un parallèle complet entre la potasse et la soude, bien que, dans un grand nombre de cas, l'emploi de ces alcalis donne les mêmes résultats; ensuite, il faut tenir compte des quantités employées et enfin de la température à laquelle on opère la fusion. On ne pourra tirer des conclusions plus développées, qu'après avoir fait un grand nombre d'essais dans diverses conditions. Peut-être, en suivant le procédé indiqué, parviendra-t-on à résoudre maintes contradictions qui se sont élevées entre divers chimistes, lesquels ont certainement opéré dans des conditions différentes.

Pour ce qui concerne la transformation de l'acide chlorosalylique en acide oxybenzoïque, il en résulte avec évidence que la méthode d'orientation par les alcalis en fusion, dans la série aromatique, repose sur des bases fragiles (2), car il faudrait prouver que l'acide chrorosalylique est un mélange de deux acides. Cette hypothèse est contredite par la constance du

(1) Voir le journal en question [2], t. X, p. 419 et suivantes.

(2) Au moment où ce mémoire vient d'être remis au journal, je lis dans les *Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft*, que Fittig et Mayer sont arrivés au même résultat. Ils prouvent que les trois différents phénols bromés, évaporés avec de la potasse dans les proportions qu'ils indiquent, donnent pour produit principal le même oxyphénol, la résorcine.

point de fusion trouvé par beaucoup de chimistes et observé aussi par moi (137 degrés); de plus, la formation de deux combinaisons chlorées, issues d'une seule combinaison oxygénée, serait une énigme inexplicable. L'hypothèse de *Barth*, partagée par un grand nombre de chimistes, ne mérite pas plus de crédit (1). Ce chimiste pense que, sous l'influence de l'alcali en fusion, la combinaison chlorée ou brômée produit principalement la combinaison oxygénée appartenant à la même série. Jamais je n'ai vu l'acide salicylique apparaître comme un produit principal; presque toujours j'ai obtenu de l'acide oxybenzoïque en quantité prépondérante. Je crois avoir prouvé, par mes essais, que, dans les conditions réalisées par moi, l'acide salicylique, une fois formé, ne peut se transformer en acide oxybenzoïque. Il est intéressant de remarquer que la potasse peut provoquer une transformation de structure de la molécule d'acide salicylique, puisque cet acide donne naissance à l'acide paraoxybenzoïque. Cette modification s'opère d'une manière nette et complète. Peut-être parviendra-t-on plus tard à transformer inversement l'acide paraoxybenzoïque en acide salicylique, mais il m'a été impossible d'y parvenir jusqu'à ce jour, malgré de nombreux essais.

Leipzig (laboratoire de M. Kolbe), 20 mars 1875.

ACIDE SALICYLIQUE BLANC DE NEIGE.

Par M. le docteur Aug. Rautert (2).

On sait que l'acide salicylique préparé par le procédé de Kolbe ne possède pas une couleur parfaitement blanche, mais qu'il est plus ou moins jaune. L'acide salicylique livré au commerce par le docteur F. Von Heyden, de Dresde (3), et fabriqué suivant la méthode brevetée connue, est une poudre blanchâtre, fortement teintée de jaune, de laquelle on obtient par la recristallisation des cristaux passablement colorés. Suivant Kolbe lui-même, il faut, pour produire de l'acide salicylique blanc de neige, convertir l'acide brut en éther par la méthode ordinaire, puis le décomposer encore par la soude caustique, et ainsi de suite. Or, le point d'ébullition de l'éther éthylique aussi bien que de l'éther méthylique est si élevé qu'à cette température une partie de l'acide salicylique commence à se décomposer. Pour ma part, je n'ai jamais réussi à obtenir ainsi sous la forme d'un produit chimiquement pur plus du quart de la quantité salicylique originellement employée.

Comme l'emploi de l'acide salicylique tend constamment à s'étendre en médecine et en chirurgie, nous pensons qu'une méthode de purification par laquelle on peut obtenir presque sans perte, très-facilement et à très-peu de frais, ce produit exempt des impuretés qui le colorent, ne peut être qu'accueillie avec faveur. L'acide salicylique, on le sait, ne peut être sublimé sans qu'il se décompose; il se dissocie en acides carbonique et phénique. D'un autre côté, ce corps se volatilise dans un espace rempli d'un gaz ou d'une vapeur quelconques à une température bien inférieure à son point d'ébullition, et même à celui de sa fusion. Si la vapeur d'une solution aqueuse en ébullition d'acide salicylique est condensée, elle donne immédiatement la réaction de cet acide, et si celui-ci est exposé à un courant d'air chauffé à 100° centigrades, il perd rapidement de son poids.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 149.

(2) *Polytechnisches Notizblatt*, et *The Pharmaceutical Journal and Transactions.*

(2) Nous venons de recevoir de M. le docteur Von Heyden deux magnifiques échantillons d'acide salicylique cristallisé et blanc de neige, et ce fabricant sera bientôt en mesure de le livrer pareil et d'une pureté irréprochable. Nous lui avions soumis un échantillon d'acide salicylique que nous avions purifié en le redissolvant dans l'alcool, faisant bouillir avec du charbon animal pour le décolorer, puis précipitant par l'eau la solution alcoolique dont nous avions préalablement séparé par la distillation l'excès d'alcool. Notre échantillon ainsi que notre procédé ont été trouvés bons par M. Von Heyden; mais il nous a fait observer avec raison que s'il fallait purifier plusieurs centaines de kilogrammes par ce moyen, on n'aurait jamais fini et que le prix en serait trop élevé. Nul doute que le procédé de M. Rautert, qui opère sur 2 livres en tout, ne puisse non plus être employé, et que le docteur Van Heyden en possède un autre. Dr Q.

J'ai fait l'application de ce fait dans le procédé que je vais décrire pour la préparation de l'acide salicylique pur et j'ai trouvé, après de nombreux tâtonnements, que la vapeur d'eau surchauffée était l'agent le plus convenable pour la distillation de l'acide salicylique. Dans ce but, j'ai construit un petit bouilleur en cuivre à deux compartiments, en plaçant deux tubes en cuivre d'inégal diamètre l'un dans l'autre et fermant leurs extrémités avec des plaques de cuivre soudées à la soudure dure. L'espace compris entre les deux tubes est rempli de paraffine fondue, par une ouverture convenablement disposée, à travers laquelle on fait plonger un thermomètre qui permet d'observer continuellement la température. La capacité intérieure de ce double bouilleur contient l'acide salicylique brut, et est munie à sa partie supérieure de deux tubes, dont l'un sert à introduire la vapeur surchauffée, et l'autre a charger l'appareil d'acide ; c'est par ce dernier que sort plus tard la vapeur d'eau chargée d'acide. Ce tube doit avoir un diamètre d'au moins $0^m.015$, parce qu'il est autrement facilement engorgé par l'acide salicylique qui se dégage. Le bouilleur à deux compartiments dont j'ai fait usage dans mes expériences était assez grand pour qu'on pût opérer sur deux livres d'acide brut à la fois. A ce tube de $0^m.015$ que j'ai mentionné en dernier lieu, est réuni un tube droit en étain de même largeur qui passe à travers un condenseur de Liebig et que l'on maintient toujours froid. A l'extrémité supérieure du tube en étain, à l'endroit où il se trouve en rapport avec le bouilleur en cuivre, on soude un petit tube en plomb muni d'un entonnoir, et c'est par là qu'on fait couler continuellement de l'eau froide distillée pendant toute la durée de la distillation.

Quand l'appareil est complétement disposé, on chauffe le bouilleur jusqu'à ce que le thermomètre plongeant dans la paraffine marque 155° centigrades. On fait passer dans l'espace intérieur de la vapeur surchauffée á la même température par le tube le plus étroit. Cette vapeur est produite dans un flacon en verre d'une capacité de 3 à 4 litres et elle est surchauffée par son passage à travers un tuyau en plomb long et mince, formant serpentin dans un vase en fer qui contient de la paraffine chauffée à 155° centigrades. Dès que l'acide salicylique brut a acquis la température de la paraffine qui l'entoure, ce qui demande toujours un certain temps, il commence à distiller, et s'échappe avec la vapeur d'eau concomitante avec tant de rapidité que le tube en étain serait bientôt engorgé, si on n'avait le soin de le dégorger constamment avec une baguette en verre, ou mieux avec une baguette fendue en bois de pin, préalablement bien bouillie, qui doit être assez longue pour atteindre jusqu'au bouilleur. L'acide salicylique se montre à l'extrémité inférieure du tube refroidisseur en étain sous la forme d'un magma épais, blanc comme de la neige, et est recueilli dans une capsule placée au dessous. A la fin de l'opération la température des deux bains de paraffine est portée à 185° centigrades, et au bout de deux heures la distillation est terminée ; il ne reste plus dans le bouilleur qu un léger residu noirâtre et résineux, seulement l'acide salicylique qui est immédiatement au-dessus émet une légère odeur d'acide phénique. En pressant la masse cristalline qu'on a enlevée de l'appareil, la faisant bouillir dans de l'eau distillée et la recristallisant, on débarrasse facilement le produit de cette odeur. Par une nouvelle cristallisation dans de l'eau distillée (l'eau de puits ou un filtre qui n'a pas été lavé avec de l'acide hydrochlorique contiennent assez de fer pour donner à la substance une teinte rougeâtre), on obtient l'acide salicylique en magnifiques cristaux, absolument blancs. Il ne faut pas négliger de nettoyer avec soin le tube en étain avec de l'éther avant de recommencer la manipulation, afin d'enlever les impuretés grasses qui se forment toujours dans l'opération.

Quand on veut fabriquer sur une grande échelle, on peut substituer la vapeur d'eau à haute pression aux bains de paraffine, et même dans cette vapeur à haute pression, employée directement, l'acide salicylique distille rarement tout entier. J'ai essayé, entre autres expériences, de distiller l'acide par l'action directe de la vapeur d'eau à la pression de cinq atmosphères, pression à laquelle la température est de 160° degrés, et je n'ai pas réussi ; la vapeur entraînait à peine avec elle une trace d'acide. Evidemment le point d'ébullition de l'acide s'était élevé en même temps qu'augmentait la pression. Je suis porté à croire que la distillation de l'acide salicylique sous une pression moindre, c'est-à-dire sous celle d'une demi-atmosphère, se produirait encore plus facilement.

SUR L'HYPOCHLORITE CALCIQUE DU CHLORURE DE CHAUX.

Par M. Charles T. Kingzett (1).

Mémoire lu devant la Société chimique de Londres.)

En présentant à la Société chimique les observations qui suivent, dans leur état actuel très-imparfait, ma seule excuse est l'impossibilité dans laquelle je vais me trouver pendant quelque temps de continuer ces recherches. C'est donc par l'importance et l'intérêt qui s'y rattachent que j'espère me faire pardonner ce que ce travail peut avoir d'incomplet.

Plus anciennement la poudre à blanchir, ou chlorure de chaux, était considérée comme formée par l'union directe du chlore avec la base $CaOCl^2$, opinion que partageait aussi Berthollet.

Miller et Muspratt la considéraient comme un peroxyde dans lequel de l'oxygène était remplacé par du chlore, $Ca \left\{ \begin{matrix} O \\ Cl^2 \end{matrix} \right.$.

Fresenius la regarde comme un mélange d'hypochlorite et de chlorure de calcium basique $CaCl^2O^2 + CaCl^2 . 2CaO + 4H^2O$ (2).

D'après Gay-Lussac, cette poudre est un mélange de chlorure et d'hypochlorite de calcium $CaCl^2O^2 + CaCl^2$, et, en dehors de la considération de l'excès de chaux, c'est encore l'opinion commune.

Crace-Calvert a décrit des expériences, en 1872 (3), qui l'ont amené à considérer le chlorure de chaux comme un mélange d'une partie hypochlorite et deux parties chlorure de calcium, $CaCl^2O^2 + 2CaCl^2$; mais Kolb a montré que la méthode employée dans ces expériences était défectueuse ; par suite, les conclusions peuvent être erronées.

Plus récemment, Gœpner a publié un article (4) dans lequel il trouve que le chlorure de chaux est une simple combinaison de chaux et de chlore. Mais ce travail a été critiqué par Schorlemmer dans une notice lue devant la Société philosophique et littéraire de Manchester. De sorte que nous sommes réduits à l'opinion de Gay-Lussac sur ce corps. Cependant, ce qui n'a pas été encore résolu, c'est la question de savoir si le chlorure et l'hypochlorite existent dans la poudre à l'état de combinaison chimique ou à l'état de simple mélange.

Odling envisage ce corps comme étant à la fois un hypochlorite et un chlorure ; il le représente par $Ca \left\{ \begin{matrix} Cl \\ OCl \end{matrix} \right.$, et cette manière de voir se trouve appuyée par des considérations théoriques et par l'expérience.

La théorie qui la confirme est celle qui considère le calcium comme diatomique. Quant aux expériences, ce sont celles qui montrent que l'alcool n'extrait pas de chlorure de calcium du chlorure de chaux, tandis qu'en traitant par l'eau, on enlève d'abord l'excès de chlorure de calcium, et le chlorure et l'hypochlorite sont ensuite extraits ensemble dans les proportions exigées par la formule ci-dessus.

Étant admis que j'ai obtenu de la manière que je viens d'indiquer de l'hypochlorite de calcium au moyen d'une solution de poudre à blanchir, il faut en conclure ou que cette poudre est une double combinaison et que l'eau y sépare les deux corps libres, ou bien que la poudre n'est qu'un mélange de ces corps (conclusion qui ne peut se soutenir par suite d'autres considérations). *Par conséquent, le chlorure de chaux a, dans ce cas, la formule que lui attribue Odling ; mais la combinaison est si faible que l'eau la détruit.* Quant à l'hypochlorite de calcium,

(1) Voir les Mémoires qui ont été publiés dernièrement dans le *Moniteur scientifique*, sur la nature et la composition du chlorure de chaux : décembre 1873 ; avril, août 1874 ; avril 1875.

(2) Voy. Richardson et Walls's *Technology*, t. I, p. 400.

(3) *Comptes-rendus*, 27 mai 1872.

(4) *Moniteur scientifique*, décembre 1873, p. 1074.

autant que je sache, il ne paraît être connu qu'à l'état de mélange avec du chlorure de calcium.

Cependant, dans le *Manuel de Gmelin*, vol. II, p. 300, on trouve cette mention, que Marchand aurait constaté qu'il s'est formé de l'hypochlorite pur lorsqu'on avait fait traverser de l'hydrate calcique par un courant mélangé de chlore et d'oxygène. Mais cela est fort douteux, car il paraît constant que l'hypochlorite n'avait encore jamais été obtenu à l'état *solide*.

J'ai été conduit à faire les expériences suivantes par une observation que j'ai faite, il y a deux ans, sur des cristaux en forme d'aiguilles qui s'étaient formés dans une solution saturée de chlorure de chaux exposée à l'air pendant une nuit froide.

Expérience I.

1 livre de poudre à blanchir fut étendue d'eau et la solution filtrée fut abandonnée à elle-même pendant trois semaines ; il ne se forma pas de cristaux. La solution fut alors exposée, dans une bouteille, à l'action d'un mélange réfrigérant formé de glace et de sel. Tout le liquide se congela en une masse solide, laquelle fut brisée par agitation et jetée sur un filtre. La masse fondit graduellement, laissant sur le filtre des cristaux en forme de barbes de plume dont quelques-uns atteignaient la longueur d'un pouce. On les affranchit des eaux-mères en les pressant entre des doubles de papier buvard. Dans cet état, ils pesaient 9 grammes.

Plongés de nouveau dans l'eau, ils abandonnèrent du carbonate de calcium non dissous.

La solution dégagea du chlore et des acides, et renfermait du calcium. De plus, les cristaux desséchés par pression répandaient une forte odeur d'acide hypochloreux.

Expérience II.

Faite après un intervalle de six mois, sur différents échantillons de chlorure de chaux.

Toutes les expériences suivantes ont été exécutées avec la même solution que celle qui a été fournie par l'expérience actuelle.

2 livres de poudre à blanchir furent digérées avec soin, à froid, avec 1 litre d'eau, et, après avoir été exposée au repos et agitée pendant six ou sept jours, la solution fut filtrée et mise en bouteille.

100 centimètres cubes en furent soumis à un mélange réfrigérant pendant deux heures ; mais le froid n'ayant pas été suffisant pour congeler le liquide, il ne s'était point formé de cristaux. On évapora alors la solution dans le vide sur de l'acide sulfurique et de la potasse. Au bout de quarante heures, une forte cristallisation s'est formée au fond du vase. La masse fut filtrée, rincée une ou deux fois avec de petites quantités d'eau ; puis une partie en fut pressée entre du papier buvard et dissoute dans l'eau. La solution avait les propriétés suivantes :

Par l'exposition à l'air, il y eut un dépôt de carbonate de calcium, et le liquide répandait une odeur suffocante d'acide hypochloreux. Elle contenait du chlore et du calcium, et dégageait du chlore libre avec une forte odeur d'acide chlorhydrique. Elle transformait rapidement MnO en MnO^2 et avait un pouvoir décolorant énergique.

Le poids total des cristaux obtenus était de 4 à 5 grammes et ils étaient insolubles dans l'alcool ; le chlorate s'y dissout facilement.

Expérience III.

J'avais pensé d'abord que la congélation était nécessaire pour la production de cristaux ; mais il s'est montré dans la suite qu'une simple évaporation dans le vide suffit.

Une autre portion (200 centimètres cubes) de solution de poudre à blanchir fut évaporée dans le vide sur de l'acide sulfurique et de la potasse caustique. Au bout de huit jours, une cristallisation rapide eut lieu. On retira les cristaux et on continua d'évaporer les eaux-mères ; on obtint alors un nouveau groupe de cristaux.

Examen et analyse du premier groupe de cristaux.

On les lava rapidement, sur un petit filtre, avec de l'eau en petite quantité, mais souvent renouvelée. Plus du tiers de la masse fut ainsi de nouveau dissous. Le lavage doit être exécuté promptement, car la substance attaque rapidement le papier.

Les cristaux furent ensuite soigneusement desséchés; leur poids était de 2 grammes environ.

Je dois faire observer ici qu'à partir du moment où les cristaux sont retirés de la solution, toutes les opérations doivent être conduites avec la plus grande célérité, car bientôt la décomposition arrive et il y a perte soit de chlore, soit d'acide hypochloreux.

On pesa 0gr.7820 de substance dans un creuset de platine et on versa dessus de la soude caustique (faite avec du métal pur); on ajouta ensuite un peu de nitrate de soude pour augmenter la masse; on mêla le tout avec soin; on évapora à siccité et on *fit fondre* le résidu. La masse, fondue, fut dissoute dans l'acide nitrique, et le calcium fut dosé au moyen de la méchode par l'oxalate; le chlore fut dosé dans la liqueur filtrée à la manière ordinaire.

On obtint ainsi 0gr.203 $CaO = 18.542$ pour 100 Ca, et 0gr.9548 $AgCl = 30.205$ pour 100 Cl.

Or, si le rapport du calcium au chlore était comme Ca : Cl^2, 18.542 Ca exigeraient 32.91 Cl. Il en résulte que, malgré la rapidité avec laquelle a été faite l'analyse, il y a eu perte de 2.7 pour 100 de chlore, par suite de décomposition.

0gr.3150 de substance, chauffés à 100 degrés jusqu'à ce que le poids devînt constant, pesèrent 0gr.1912. Il y avait donc une perte de 60.7 pour 100; le résidu contenait beaucoup de carbonate de calcium et donna un corps chloré lorsqu'on le traita par l'acide nitrique; de sorte que le chlore n'y put être dosé.

De l'hypochlorite de la composition $CaCl^2O^2 . 4H^2O$ aurait donné :

18.604 pour 100,	au lieu	des 18.54	pour 100 trouvés.
32.02	—	—	30.20	—

et, en supposant que la totalité d'eau et de chlore se soit dégagée à 100 degrés au bain d'air, l'hypochlorite donnerait 66.51 pour 100 de perte, au lieu des 60.70 trouvés, ce qui provient sans doute de la formation d'un peu de chlorate, car nous avons montré que le chlore ne fut pas chassé dans sa totalité.

Examen et analyse du second groupe de cristaux.

Ces cristaux, d'un poids total de 10 à 12 grammes, furent lavés et séchés comme les premiers. Ces opérations furent exécutées avec la plus grande rapidité et la matière fut placée dans le vide sur de l'acide sulfurique.

Pendant ce séchage, la substance perdit beaucoup de chlore, dont on pouvait percevoir l'odeur dans le récipient.

Après un séjour de plusieurs jours sous la machine pneumatique, temps au bout duquel elle a du être bien sèche, la substance avait perdu 0gr.35 en l'espace de vingt heures.

Au bout de quatre jours, on pulvérisa rapidement la matière et on la soumit à l'examen suivant. Toutes les pesées furent exécutées en même temps.

On fit dissoudre une petite quantité de matière dans l'eau et on fit passer à travers la solution du carbonate de chaux; il se forma un corps chloré et un précipité abondant de $CaCO^3$.

Lorsqu'on chauffa, il se forma sans doute du chlorate dans la solution, ainsi que le démontraient les réactifs ordinaires pour les chlorates. Tout le chlore n'a pu être chassé par l'anhydride carbonique à froid. Cette réaction est caractéristique pour les hypochlorites.

On rechercha le calcium et le chlore par dissolution dans l'eau, et en détruisant l'hypochlorite par l'ammoniaque (méthode de Kolbe) dans la solution chaude. Ensuite, le calcium fut précipité à l'état d'oxalate (et dosé à l'état de CaO) et le chlore fut dosé dans la liqueur filtrée.

La proportion d'eau fut déterminée en chauffant dans une nacelle de platine contenue dans un tube rempli de chromate de plomb et communiquant avec un tube à acide sulfurique,

comme dans les analyses organiques. Cette méthode est simple et pratique, car pas une trace de chlore, sous aucune forme, ne passe dans l'acide sulfurique.

0gr.503 donnèrent 0gr.1778 CaO = 25.24 pour 100 Ca, et 0gr.7412 AgCl = 36.45 pour 100 Cl.
0gr.3986 donnèrent 0gr.0724 eau = 18.56 pour 100 H^2O.

Nous obtenons ainsi :

		Pour 100.	Poids absolu.	Ca = 1.
Ca	=	25.24	0.631	1.00
Cl	=	36.45	1.026	1.62
O	=	20.05	1.253	1.98
H^2O	=	18.16	1.008	1.59

Ce que l'on peut considérer comme une molécule d'hypochlorite calcique, dans laquelle près de 0.5 d'atome a été perdu, car depuis le commencement jusqu'à la fin de l'expérience, l'oxygène (à l'état d'air) avait été exclu avec le plus grand soin, et le rapport du calcium à l'oxygène se trouve le même que dans l'hypochlorite.

Quatre jours après l'exécution de cette analyse, le chlore a été dosé par la méthode de Bunsen :

0gr.4454 furent dissous dans 200 centimètres cubes d'eau.

a. 20 centimètres cubes, étendus à 100 degrés, additionnés de KI et HCl, etc., prirent 8cc.6 $Na^2S^2O^3$.
b. 20 — — — prirent 8cc.7 —
Moyenne = 8.65 —

1 centimètre cube $Na^2S^2O^3$ = 0.01224 iode.

Par conséquent, en vertu de la réaction $CaCl^2O^2 + 4\,HCl = 2\,H^2O + CaCl^2 + 2\,Cl^2$
= 33 pour 100.

La différence entre les 36.45 pour 100 Cl, trouvés dans l'analyse précédente par l'ammoniaque, et les 33.21 pour 100 Cl obtenus par la méthode de Bunsen, doit être considérée, selon moi, comme une perte ayant eu lieu dans l'intervalle dont il est question plus haut, et non comme une preuve de la présence d'un chlorure quelconque. Mais alors même que cette différence prouverait l'existence d'un chlorure et indiquerait une quantité équivalente de chlorate, cela résulterait d'une décomposition intérieure sous la machine pneumatique; mais la grande masse de la substance devrait être considérée comme de l'hypochlorite.

Expérience IV.

Elle consistait dans l'analyse d'une autre quantité de cristaux fraîchement préparés qui n'avaient pas été séchés aussi longtemps que les précédents, mais dont le lavage avait été fait avec autant de soin. Le calcium fut dosé (à l'état de $CaSO^4$) par la méthode de fusion, le chlore total fut déterminé de la même manière, et le résultat fut vérifié par le dosage au moyen de l'ammoniaque; le chlore actif fut apprécié par la méthode de Bunsen. L'eau fut dosée comme plus haut.

1gr.732 donnèrent 0gr.958 $CaSO^4$ = 16.26 pour 100 Ca, et 1gr.693 AgCl = 24.17 pour 100 Cl.

Dans la méthode de Bunsen, 1gr.133 se dissolvent dans 200 centimètres cubes d'eau.

20 centimètres cubes prirent, dans deux expériences, 15 centimètres cubes $Na^2S^2O^3$
= 22.64 pour 100 Cl.
0gr.7666 donnèrent 0gr.3624 eau = 47.27 pour 100 H^2O.

En déduisant les 47.27 pour 100 d'eau, on obtient, en calculant par centièmes parties du corps libre :

		Pour 100	Poids absolu.	Ca = 1.
Ca	=	30.83	0.77	1.0
Cl	=	45.86	1.29	1.7
O	=	23.31	1.45	2.0
		100.00		

Nous pouvons aussi calculer le chlore tel qu'il est donné par la méthode de Bunsen, à l'état de $CaCl^2O^2$, et l'excès de calcium à l'état de CaO et de $CaCl^2$:

$CaCl^2O^2$	=	45.59 pour 100.				
Eau	=	47.27 —				
$CaCl^2$	=	2.37 —				
CaO	=	3.71 —	ou	$CaCO^3$	=	6.62 pour 100.
		98.94 pour 100.				101.85 pour 100.

D'après cette manière de calculer, la substance est évidemment de l'hypochlorite presque pur ; cela est confirmé par ses propriétés et surtout par le dosage à l'ammoniaque d'après la méthode de Kolbe, qui n'aurait donné Cl qu'à l'état de $CaCl^2O^2$ et de $CaCl^2$. Ce dosage ne fut exécuté que le lendemain.

$$0^{gr}.306 \text{ donnèrent } 0^{gr}.320 \text{ AgCl} = 25.86 \text{ pour } 100,$$

quantité identique avec celle du chlore total fourni par les analyses précédentes, ou, du moins, l'excès sur cette dernière quantité est si faible qu'il pouvait provenir d'une plus grande dessiccation de la substance pendant le temps qui s'est écoulé entre les analyses respectives.

Ce corps se décompose si facilement dans certaines phases de son existence que l'on doit s'attendre à le trouver mélangé de chlorate au bout d'un certain temps, et c'est ce qui paraît avoir eu lieu dans une analyse où la substance paraissait avoir été séchée comme par un martelage ; mais ce fut surtout la *croûte* de la solution qui, par une évaporation prolongée, fournit les cristaux dont l'analyse a été donnée en dernier lieu.

Le dosage de Ca et Cl par l'ammoniaque, et celui de l'eau effectué comme on l'a dit précédemment, ont donné :

		Pour 100.	Poids absolu.	Ca = 1.		
Ca	=	20.45	0.511	1.00	× 5	$Ca^5Cl^{10}O^{14}$
Cl	=	29.19	0.822	1.60		$4\,CaCl^2O^2$
O	=	23.59	1.469	2.87		$+\,CaCl^2O^6$
H^2O	=	26.77	1.480	2.89		$Ca^5Cl^{10}O^{14}$

Malheureusement, dans cette analyse, le chlore total et le chlore actif ne furent pas dosés.

J'ajouterai, en finissant, que bien qu'il soit parfaitement établi, par ce qui précède, que ce corps est, dans sa masse principale, de l'hypochlorite de calcium (et, dans mon opinion, cette conclusion est inévitable), on ne saurait cependant avoir trop soin à ne conclure que sur l'évidence, lorsqu'il s'agit d'une chose douteuse. Je considère donc comme très-désirable que ces expériences soient répétées sur un grand nombre de spécimens de chlorure de chaux, et avec une attention spéciale, pour déterminer la forme dans laquelle le chlore est combiné. Je ne puis que regretter de ne pas pouvoir moi-même m'occuper actuellement de ces recherches. (*Journal of the chemical Society.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 23 août. — Comparaison de la théorie de Saturne avec les observations. Masse de Jupiter. Tables du mouvement de Saturne. Note de M. Le Verrier.

— Théorèmes dans lesquels entre une condition d'égalité de deux segments rectilignes ; par M. Chasles.

— Deuxième Note de M. Chevreul sur van Helmont. De l'influence de son blas sur le monde terrestre et des *espèces* de ses trois *monarchies*. — Ces articles de M. Chevreul nous ont engagé à lire ce que M. Hoëfer a écrit de van Helmont dans son *Histoire de la chimie* (1) : « Van Hel-

(1) « M. le docteur Quesneville a été l'éditeur de mon *Histoire de la chimie*, que les librairies spécialement scientifiques refusaient de publier. F. Hoffer. » (Biographie générale de F. Didot.) Or, quand parut cet ouvrage, publié au compte de notre ancienne *Revue scientifique*, M. Chevreul fit sur ce livre, si curieux et *neuf*, quatorze articles dans le *Journal des savants*.

mont, dit-il, eut le premier la gloire de démontrer scientifiquement l'existence de corps invisibles, impalpables, quoique matériels. Ces corps, jusqu'alors vaguement entrevus, reçurent de lui le nom qu'ils portent encore aujourd'hui, le nom de *gaz*.

Précurseur de la chimie pneumatique, il prépara la voie aux découvertes du XVIII[e] siècle, en appelant le premier l'attention des observateurs sur l'étude des corps aériformes.

Van Helmont proclama le premier la nécessité de l'emploi de la balance, instrument qui devait opérer une révolution complète dans la science.

Le charbon, dit-il, et en général les corps qui ne se résolvent pas immédiatement en eau, dégagent nécessairement (par leur combustion) de *l'esprit sylvestre*. Soixante-deux livres de charbon de chêne donnent une livre de cendre. Les soixante et une livres qui restent ont servi à former l'esprit sylvestre. « *Cet esprit, inconnu jusqu'ici, qui ne peut être contenu dans des vaisseaux ni être réduit en un corps visible, je l'appelle d'un nouveau nom, gaz*. Il y a des corps qui renferment cet esprit, et qui s'y résolvent presque entièrement; il y est alors comme fixé ou solidifié. On le fait sortir de cet état par le ferment, comme cela s'observe dans la fermentation du vin, du pain, de l'hydromel. »

Voilà bien ce que nous appelons aujourd'hui le *gaz acide carbonique*. Et ce qu'il y a de plus surprenant, c'est que van Helmont annonce formellement que le gaz produit par la combustion du charbon est le même que celui qui se développe pendant la *fermentation*, qu'il définit : « la mère de la transmutation, divisant les corps en atomes excessivement petits. »

L'auteur savait que les raisins ne fermentent qu'au contact de l'air, et que le gaz qui se produit est le même que celui dont la présence rend les vins mousseux. Voici ce qu'il nous apprend à cet égard.

« Une grappe de raisin non endommagée se conserve et se dessèche; mais une fois que l'épiderme est déchiré, le raisin ne tarde pas à subir le mouvement de la fermentation : c'est là le commencement de sa métamorphose. Ainsi le moût de vin, le suc de pommes, des baies, du miel, et même des fleurs et des branches écrasées, éprouvent, sous l'influence des ferments, comme un mouvement d'ébullition dû au dégagement du gaz. Les raisins secs sont beaucoup plus longtemps à donner du gaz, à cause du défaut de ferment. *Ce gaz, étant comprimé avec beaucoup de force dans les tonneaux, rend les vins pétillants et mousseux*, etc., etc. »

Van Helmont naquit à Bruxelles en 1577. Contrairement aux vœux de ses parents, il se livra de bonne heure à la carrière des sciences, et s'adonna avec ardeur à l'étude de la médecine et de la chimie. Doué de talents naturels et d'une persévérance à toute épreuve, il s'acquit bientôt une grande renommée. L'empereur Rodolphe II et l'électeur de Cologne l'invitèrent à se rendre à leur cour; mais, renonçant à tout ce qui peut flatter l'honneur d'un homme, il consacra sa vie à l'étude des phénomènes de la nature, et préféra son laboratoire de Vilvorde, près de Bruxelles, aux splendeurs de la cour. Il mourut le 30 décembre 1644.

— Intégration d'un système d'équations aux différentielles partielles; par M. N. NICOLAÏDES.

— De la trisection de l'angle à l'aide du compas; par M. ED. LUCAS.

— Propriétés des diamètres de la surface de l'onde, et interprétation physique de ces propriétés; par M. A. MANNHEIM.

— Sur un composé de platine, d'étain et d'oxygène, analogue au pourpre de Cassius (oxyde platinostannique de M. Dumas); par MM. B. DELACHANAL et A. MERMET. — Il est dit dans les traités d'analyse chimique que, « lorsqu'on mélange des solutions de bichlorure de platine et de protochlorure d'étain, il se développe une teinte brune, mais sans qu'il se forme de précipité. » Cette indication est exacte; mais, si l'on étend de beaucoup d'eau la solution mixte et qu'on la fasse bouillir, il se sépare un corps brun qui, lorsqu'il a été lavé pendant longtemps à l'eau chaude, ne contient pas de chlore, mais seulement de l'oxygène, de l'étain et du platine.

Cette intéressante combinaison, qui rappelle le pourpre de Cassius, est comme lui un hydrate, et montre, comme lui aussi, une composition qui varie suivant les conditions où il se produit. Nous avons pu l'obtenir, non-seulement comme il vient d'être indiqué, mais encore en plaçant une lame d'étain dans du bichlorure de platine dissous; la liqueur prend alors une teinte foncée et un précipité se sépare; on l'augmente beaucoup en étendant d'eau et faisant

bouillir. Ce procédé, comme on le sait, fournit, dans de semblables conditions, le pourpre d'or.

Le corps nouveau que nous décrivons se dissout dans les flux vitreux en leur communiquant une teinte grisâtre; il perd de l'eau à 100 degrés. Si on le calcine, il éprouve encore une perte de poids qui doit correspondre à un dégagement d'oxygène; examiné au microscope, il apparaît sous forme de grains amorphes, translucides et jaunâtres. Les alcalis bouillants, l'eau régale l'attaquent; les carbonates alcalins, à la température de fusion, fournissent un stannate et du platine divisé.

La composition varie avec le mode de préparation; ainsi l'on a trouvé, en analysant un produit préparé, d'une part, avec les solutions de bichlorure de platine et de protochlorure d'étain, et, d'autre part, avec le bichlorure de platine et une lame d'acier, les nombres suivants :

	Produit préparé avec $PtCl^2 + SnCl$ (*desséché à* 160 degrés).	*Produit préparé avec* $PtCl^2 + Sn$ (*desséché à* 160 degrés).
Oxygène	28.51	27.31
Étain	60.00	55.50
Platine	11.49	17.19
	100.00	100.00

A la suite de cette communication, qui est plutôt une prise de date, nous nous proposons d'examiner si de semblables composés ne pourraient pas être obtenus avec les autres métaux de la série du platine.

— De l'huile de Bankoul. Note de M. E. Heckel. — Dans une récente communication (1) (28 juin), M. Corenwinder a fait connaître le résultat de ses recherches analytiques sur l'huile et le tourteau fournis par de l'*Aleurites triloba* (Forster); puis il a ajouté quelques particularités au sujet de l'huile, qui ne me paraissent pas d'accord avec les études que j'ai pu faire sur ce produit exotique, pendant un séjour de deux années dans les îles océaniennes.

L'huile de Bankoul n'est pas purgative à la façon de l'huile de ricin, par exemple, qui est une des moins actives parmi les huiles d'Euphorbiacées : elle l'est un peu plus que l'huile d'amandes douces, mais elle agit surtout comme corps gras.

M. Corenwinder dit que, pour l'éclairage, elle est supérieure à l'huile de colza et peut être brûlée sans subir d'épuration. Or, en Nouvelle-Calédonie, on a cherché vainement à se servir de ce combustible, d'un prix très-peu élevé, pour alimenter le phare. Il m'a été impossible, en la purifiant, de pouvoir la faire servir et on dut renoncer à l'emploi de l'huile de Bankoul dans un pays où le bankoulier abonde. C'est assez dire à quelles déceptions s'exposeraient ceux qui voudraient, dans nos pays, la substituer à l'huile de colza. On sait que M. Corenwinder, dans sa note, la considérait comme supérieure à l'huile de colza par l'éclairage.

— Réponse aux objections de M. A. Gautier, relatives au rôle de l'acide carbonique dans la coagulation spontanée du sang: par MM. E. Mathieu et V. Urbain.

— Sur les derniers éléments auxquels on puisse parvenir par l'analyse histologique des muscles striés; par M. A. Ronjon.

— Sur les étoiles filantes du mois d'août 1875; par M. Chapelas. — Si le phénomène de novembre semble avoir complétement disparu, il n'en est pas de même de celui du mois d'août, qui est entré, cette année, dans une phase ascendante très-remarquable.

Comme tous les ans, le maximum s'est produit dans la nuit du 10, et presque subitement, car le nombre horaire moyen, qui n'était que de 35,4 dans la nuit du 9, s'est élevé subitement, dans la nuit du 10, à 80,9, ce qui constitue sur l'année dernière une augmentation de 25,4.

Le moment précis du maximum était véritablement vers deux heures du matin, à raison de 4,3 étoiles par minute. Nous devons ajouter, d'ailleurs, qu'à certains instants les météores se succédaient avec une telle rapidité, qu'il n'était pas possible de relever leur position exacte; on a donc dû se contenter de les compter.

(1) Voir séance du 5 juillet, *Moniteur scientifique*, août 1875, p. 748.

Séance du 30 août. — Recherches sur Saturne. De la masse de Jupiter. Note de M. Le Verrier.

— Sur la formation de la grêle; par M. Faye.

— Dixième note sur la conductibilité électrique des corps médiocrement conducteurs; par M. Th. Du Moncel.

— Rapport sur un mémoire de M. Halon de la Goupillière, intitulé : « *Développoïdes directes en inverses d'ordres successifs*; par M. Puiseux.

— Les lépidoptères à trompe perforante, destructeurs des oranges (Ophidères). Note de M. J. Kunckel. — Les lépidoptères du genre Ophidères (Boisd.) possèdent une trompe rigide, véritable tarière d'une perfection idéale, capable de transpercer la peau des fruits, de tarauder même les enveloppes les plus résistantes et les plus épaisses. Cette trompe est un instrument parfait, qui serait un excellent modèle pour établir des outils nouveaux que l'industrie emploierait au forage de trous dans des matières diverses. Procédant à la fois de la lance barbelée, du foret et de la râpe, elle peut inciser, tarauder, arracher, tout en permettant aux liquides de passer sans obstacle par le canal interne.

Les colons australiens redoutent les *O. Fullonica*, à cause des dégâts qu'ils commettent dans les plantations d'orangers, car les fruits qu'ils criblent de trous s'altèrent rapidement, tombent bientôt à terre et achèvent de pourrir.

— Remarques sur le diluvium granitique des plateaux; composition lithologique du sable kaolinique de Montainville (Seine-et-Oise); par M. Stanislas Meunier.

— Sur la germination de l'orge Chevallier. Note de M. A. Leclerc, en réponse à celle de M. Deherain.

— Étude sur les ferments contenus dans les plantes; par M. C. Kosmann. — L'auteur a découvert dans les bourgeons et les jeunes feuilles d'arbres et de plantes : 1° un ferment diastasique capable de transformer le sucre de canne en glucose, et l'empois d'amidon en dextrine et en glucose; 2° un ferment digitalique, capable de transformer le sucre de canne en glucose, l'empois d'amidon en dextrine et en glucose, et la digitaline soluble en glucose et en digitalirétine.

De plus, il a découvert le dédoublement, par l'ébullition seule dans l'eau, sans aucune addition, de la digitaline en glucose et en digitalirétine.

— M. de Rostaing adresse la description d'une expérience constatant l'efficacité de la racine de garance pour la conservation des viandes non cuites.

Au fond d'un pot de terre cuite vernissée, on a placé, le 27 juillet 1875, 100 grammes de garance en poudre, puis un poids de 119 grammes de viande de veau, non cuite, et enveloppée d'un linge; enfin, 150 grammes de garance en poudre et 55 grammes de racine de garance : ce pot, ainsi complétement rempli, a été couvert de papier ficelé et placé dans une armoire.

Le 4 août, le pot ayant été ouvert, on n'a constaté aucune odeur de viande corrompue, mais seulement une odeur de champignon : la viande, examinée à la loupe, ne manifestait aucune trace de vers; son poids était réduit à 62 grammes.

Le 12 août, mêmes observations : le poids était réduit à 45 grammes.

Le 21 août, mêmes observations : le poids était réduit à 41 grammes, ce qui constitue une perte de 65 pour 100 en vingt-cinq jours. C'est, pour la viande, le commencement d'une sorte de momification.

— M. Martha-Becker adresse une Note relative à la méthode à suivre pour mettre les observations météorologiques en état de prévoir, à de plus longs intervalles, l'approche des tempêtes.

— M. Abeille envoie la description d'un nouveau cas de « traitement et guérison des déviations utérines, par la myotomie utérine ignée sous-vaginale. »

Cette Note est renvoyée à l'examen de la Commission de la section de médecine et de chirurgie, qui devra eu faire un rapport.

— M. Toselli adresse une note relative à une disposition nouvelle de sa glacière artificielle, permettant la production de la glace avec une plus grande rapidité.

— M. V. Garbe adresse, à propos d'une communication récente de M. Trève, sur un mode de signaux propre à diminuer la fréquence des abordages en mer, la copie d'un projet soumis par lui, le 4 janvier 1874, à la Commission de sauvetage.

Suivant l'auteur, son projet, fondé sur le principe même qui a été indiqué par M. Trève, aurait, en outre, divers avantages sur celui-ci.

— M. A. C. Kosen adresse une Note relative à la théorie des moulins à vent.

— Sur le développement d'œufs de grenouilles non fécondés, par M. G. Moquin-Tandon.

— Sur les lésions anatomiques de la morve équine, aiguë et chronique; par M. J. Renaut.

— Sur la formation du noir d'aniline, obtenu par l'électrolyse de ses sels; par M. J.-J. Coquillion.

On sait qu'on obtient le noir d'aniline au moyen d'un des sels de cette base que l'on dissout dans l'eau, et auquel on ajoute du chlorate de potasse et un sel métallique; on a préconisé dans ces derniers temps le sulfure de cuivre, le sulfate de fer, etc.; la présence d'une substance métallique d'après la plupart des auteurs paraît indispensable à la production du noir.

Je me propose de démontrer dans cette note qu'on peut obtenir un noir d'aniline sans l'intervention d'aucun métal, simplement par l'action de l'oxygène à l'état naissant sur certains sels d'aniline. Je me suis contenté pour cela de soumettre à l'action de l'électrolyse différents sels d'aniline, et j'ai obtenu les résultats suivants.

Si l'on prend le sulfate en solution concentrée et qu'on le soumette à l'action de deux éléments de Bunsen en employant des électrodes de platine, on ne tarde pas à voir l'électrode correspondant au pôle positif se colorer d'une pellicule bleu violacé, verdâtre en certains endroits : c'est ce qu'avait remarqué Litheby; mais, si l'on prolonge l'expérience pendant douze ou vingt-quatre heures, on trouve fixée au pôle positif une masse noire assez adhérente et qu'il est facile de détacher; en traitant cette substance par l'éther et l'alcool, faisant sécher à l'étuve, on obtient une substance noire amorphe, présentant quelques reflets verdâtres, insoluble dans la plupart des dissolvants; quand on prend quelques parcelles de ce corps, qu'on y verse une goutte d'acide sulfurique, et qu'on l'étend en couche mince sur une soucoupe en porcelaine, ce noir prend une colation verdâtre; au contact des alcalis, il redevient au contraire d'un noir velouté. L'hydrogène naissant est sans action sur lui. Pour être sûr que la production de ce noir était due à l'oxygène naissant et non au platine servant d'électrode, je me suis servi d'électrodes en charbon de cornues à gaz; j'ai obtenu au bout de douze et vingt-quatre heures des résultats identiques; une masse noire et adhérente était fixée au charbon du pôle positif; autour du pôle négatif se trouvaient des bulles d'hydrogène.

L'azotate d'aniline sur lequel j'ai opéré ensuite m'a donné aussi un dépôt noir qui, au contact des alcalis, prenait un aspect velouté; mais, en présence de l'acide sulfurique, il s'est produit une décomposition, et j'ai obtenu une coloration brun-marron; la composition de ce noir doit être différente de celle qu'on obtient avec le sulfate.

Le chlorhydrate d'aniline m'a donné autour du pôle positif un produit noir grumeleux; mais il est probable que, dans ce cas, l'action est complexe, et que, au pôle positif, il peut y avoir, outre l'oxygène, du chlore naissant qui complique les résultats.

Je ne me suis adressé qu'à deux sels organiques, et j'ai obtenu des différences qu'il importe de signaler. L'acétate d'aniline donne au pôle positif une substance noire gluante, en partie soluble dans le sel qui l'entoure; quant au tartrate d'aniline, la solution concentrée sur laquelle j'ai opéré ne m'a donné aucun résultat : je n'ai pas obtenu la moindre coloration au pôle positif.

De ces expériences on peut conclure : 1° qu'il est possible d'obtenir des noirs d'aniline sans faire intervenir aucun métal; 2° que les sels d'aniline se comportent d'une manière différente en présence de l'oxygène naissant. Les analyses de ces composés pourront sans doute me fixer sur leur composition.

Séance du 6 septembre. — Application d'un théorème nouveau du calcul des probabilités; par M. Bienaymé.

— Étude des bandes froides des spectres obscurs; par MM. P. Desains et Aymonet.

— Onzième Note sur la conductibilité électrique des corps médiocrement conducteurs; par M. Th. du Moncel.

— Nouvelles cartes de météorologie nautique, donnant à la fois la direction et l'intensité probables des vents. Note de M. Brault, présentée par M. le vice-amiral Jurien de la Gravière.

— M. J. Morin adresse une note relative à un procédé propre à diminuer la fréquence des abordages en mer.

— Étude des radiations superficielles du soleil. Note de M. S. P. Langley, présentée par M. Faye.

— Observations des étoiles filantes du mois d'août 1875. Note de M. C. Wolf, présentée par M. Le Verrier. — Cette Note peut se relier avec la précédente de M. Chapelas, que l'on trouvera à la séance du 23 août.

« L'observation des étoiles filantes, organisée en 1867 par l'Association scientifique de France, a été faite cette année, pendant les nuits du 9, du 10 et du 11 août, par nos collaborateurs avec leur zèle accoutumé. La sérénité du ciel a permis presque partout de voir dans toute sa beauté le phénomène qui semble marcher rapidement vers un maximum très-brillant. Dans la nuit du 10 au 11 août, à Rochefort, MM. Simon et Courbebaisse ont compté 133 étoiles en moyenne par heure; à Avignon, M. Giraud, aidé de son fils et des élèves-maîtres de l'École normale, a observé et enregistré 858 météores de $8^h.35^m$ à $15^h.40^m$; à Lisbonne, M. Capello, directeur de l'Observatoire de l'Infant don Luiz, a compté, dans cette même nuit, 1,227 étoiles filantes.

L'an prochain, nous saurons si le maximum est déjà atteint ou s'il faut l'attendre encore. On sait que, par contre, l'essaim de novembre, après s'être montré fort brillant pendant quelques années, passe maintenant presque inaperçu; de sorte que, cette année, nous n'aurons pas à demander à nos collaborateurs de braver, comme ils l'ont fait plusieurs fois, le froid des nuits de novembre. »

— Note sur les nombres de Bernoulli; par M. E. Catalan.

— Des formes larvaires des Bryozoaires. Note de M. J. Barrois, présentée par M. Milne-Edwards.

— Sur deux orages de grêle, observés le 7 et le 8 juillet dans quelques parties de la Suisse et du Midi de la France. Note de M. Colladon.

— Une autre Note de M. N. Severtzow sur les orages de grêle et des remarques de M. Faye à ce sujet.

— M. Autier adresse une Note relative à un projet d'aérage et d'assainissement des grandes villes. M. Stanislas Meunier analyse spirituellement cette Note en ces termes dans *la Nature* :

« *Un Projet.* — Pendant que l'Académie des sciences de l'Institut national de France ne peut arriver à ventiler convenablement la salle de ses séances, un M. Autier propose d'aérer tout Paris au moyen d'air pur pris dans les bois de nos environs, et amené jusque dans nos demeures par une canalisation spéciale. L'air, une fois vicié par notre respiration, et chargé ainsi de principes utiles à la végétation, serait, par un tuyau de retour, ramené sur le point où on l'aurait pris. Nul doute, alors, que les habitants de la campagne parisienne n'arrivent en foule, tous les ans, aux vacances, respirer l'air embaumé de leurs champs dans le quartier Mouffetard. »

Séance du 13 septembre. — M. B. Bertrand, à l'occasion de l'élégant théorème énoncé par M. Bienaymé, dans la dernière séance, propose une démonstration élémentaire dudit théorème.

— Note relative à la prochaine éclipse de Soleil; par M. Faye. — Une éclipse annulaire de Soleil, visible en France comme éclipse partielle, doit avoir lieu le 29 septembre, vers midi. Tous les détails de ce phénomène ont été donnés dans la *Connaissance des Temps* pour 1875; on y trouvera aussi une carte géographique destinée à montrer ses principales phases pour toute la région du globe terrrestre qui y sera intéressée. En outre, l'heure de ces phases a été spécialement calculée pour les principales villes de France et de l'Algérie. M. Baills, lieutenant de vaisseau, qui a refait ces calculs, nous a averti que, dans ces derniers nombres, la correction due à la longitude des différentes villes autres que Paris avait

été appliquée deux fois. Vérification faite, il s'est trouvé que, effectivement, les nombres de la *Connaissance des Temps* doivent être remplacés par les suivants :

Noms des lieux.	TEMPS MOYEN DU LIEU. Commencement de l'éclipse.	Fin de l'éclipse.	Phase maximum.
	h. m.	h. m.	h. m.
Lyon................	23.53,5	1.21,6	0.37,5
Marseille	23.55,3	1.31,8	0.43,4
Toulouse	23.25,8	1.16,5	0.21,2
Bordeaux............	23.12,5	1. 5,0	0. 9,0
Brest.................	22.49,3	0.39,8	23.44,9
Alger.	23.34,3	1.44,5	0.39,2

— C'est au sujet de cet aveu d'erreur, relevée par un étranger, que M. Le Verrier, qui a la passion, *bien excusable,* des chiffres exacts, d'autres ont la passion contraire, excite une *tempête* à laquelle, en sa qualité de marin, le vice-amiral Paris croit devoir se mêler. Son *quos ego* contre M. Le Verrier n'a pas plu à tout le monde; il est, en effet, antiscientifique et antiparlementaire au premier chef, et la séance a été brusquement levée pour que le scandale fût coupé dans sa racine. (Voir plus loin la relation donnée par *la Liberté.*)

— Rapport sur un Mémoire de M. Lefort, présenté le 2 août 1875, et intitulé : *Examen critique des bases de calcul habituellement en usage pour apprécier la stabilité des ponts en métal à poutres droites prismatiques, et propositions pour l'adoption de bases nouvelles.* — M. de Saint-Venant passe en revue les diverses propositions de l'auteur et termine par ces lignes favorables : « Nous vous proposons d'approuver, en tant que fournisssant des règles et des résultats pratiques et suffisamment approchés, le Mémoire destiné, sans-doute, à être publié dans un recueil technique, et d'adresser à Son Excellence (il n'y en a plus depuis le 4 septembre, à Monsieur) le Ministre des Travaux publics, un exemplaire du présent Rapport.

— Rapport du même M. de Saint-Venant sur un Mémoire présenté le 19 juillet 1875, par M. Boussinesq, sous le titre : *Additions et éclaircissements* à son *Essai sur la théorie des eaux courantes.* — Les additions au Mémoire sont approuvées et leur insertion en est ordonnée à la suite du Mémoire de 1872, dans le même volume du *Recueil dés savants étrangers.*

— Mémoire sur les observations du passage de Vénus, faites à Pékin; par M. J.-C Watson, chef de la mission américaine.

— Note sur la matière grasse de la graine de l'arbre à huile de la Chine; par M. S. Cloez. L'huile de l'*Elœococca* est la plus siccative de toutes les huiles; appliquée en couche mince sur une lame de verre ou sur une surface métallique bien nette, elle se dessèche en quelques heures au contact de l' air.

Les graines sur lesquelles M. Cloez a expérimenté lui ont été données par M. Neumann, le jardinier des serres du Muséum. Il les a fait venir directement de la Chine, dans le but d'acclimater la plante en Algérie.

— Sur quelques réactions de l'hémoglobine et de ses dérivés; par M. C. Husson.

— Sur l'origine probable des deux orages de grêle observés les 7 et 8 juillet dans quelques parties de la Suisse et du midi de la France ; Note de M. Colladon.

Comment se comporte la boussole à aimants circulaires sous les hautes latitudes ?

Par M. Émile Duchemin.

(Note communiquée à l'Académie dans la séance du 20 septembre 1875.)

Je poursuis sur tous les points du globe les expériences pratiques de la boussole circulaire. La dépêche suivante, datée du Havre, dont j'ai l'honneur d'adresser à l'Académie des sciences la copie, vient répondre à la question importante que je formule ci-dessus :

« Monsieur, » m'est-il dit, « je me suis servi de la boussole circulaire pour aller du Havre

« à Sainte-Croix-de-Ténériffe (îles Canaries) et à la Guadeloupe. J'ai fait pendant ce trajet « mes calculs de variations par lesquels j'ai reconnu que la boussole circulaire était d'une « grande précision et supérieure à nos compas. Je l'ai encore employée dans ma traversée « de l'île d'Haïti au Havre. J'ai vu avec le plus grand plaisir qu'elle n'avait pas les variations « qu'éprouvent les boussoles à aiguille par les hautes latitudes.

« *Signé :* Le commandant Lecacheur,
« Capitaine du steamer *Le François Ier*. »

Pour copie conforme :

Emile Duchemin, 25, rue Clapeyron, à Paris.

Ce 16 septembre 1875.

LE PHYLLOXERA.

On sait, dit le *Moniteur du Puy-de-Dôme*, que le gouvernement s'est engagé à donner une prime de 300,000 francs à l'inventeur d'un remède certain pour la destruction du Phylloxera. M. Gouhet, de Thiers, s'est mis au nombre des chercheurs et nous communique la recette suivante qu'il estime infaillible :

Formule.

Goudron de houille ou d'usine à gaz.	75 kilogrammes.	5 fr. 50
Suie ordinaire.	10 —	1 — 50
Sel marin.	2k.50	50
Aloès (1).	5 kilogrammes.	7 — 50
Eau ordinaire.	12k.50	» »

Mélange.

Pulvérisez l'aloès et le mélangez avec la suie; faites dissoudre le sel dans de l'eau que vous ferez chauffer de manière à ce qu'elle ne soit ni trop chaude ni trop froide; vous versez doucement dans une bachote où se trouvent votre suie et votre aloès, et à l'aide d'un bâton ou d'une pelle fendue en quatre, vous remuez jusqu'à ce que le mélange soit fait et vous jetez cette composition dans le goudron, en remuant le tout ensemble et en y versant un autre pot d'eau chaude d'environ 15 litres, dans lequel vous aurez fait dissoudre 1 kilogramme de sel. Dès lors, la composition est prête.

DU TRAITEMENT ET DU MODE D'EMPLOI DU REMÈDE CURATIF.

Versez le liquide dans un bassin quelconque, et, à l'aide d'un fort pinceau, badigeonnez la souche, après avoir, à l'aide d'une brosse ferme de forme rectangulaire, fait tomber toute une partie de la vieille écorce qui tombera dans l'ouverture du déchaussement de la souche que vous aurez eu soin de faire avant d'employer le liquide.

Cette opération faite, vous versez au pied de la souche la valeur de $^2/_5$ de litre, afin que par l'immersion hivernale, se saturant de liquide, il aille porter le poison dans les racines. Si avec la brosse j'enlève l'écorce morte du cep, c'est afin de détruire l'œuf de l'animal qui a

(1) L'aloès, que l'auteur emploie dans sa composition malgré son prix élevé, a été recommandé par nous depuis longtemps dans ce journal (mai 1872). Voici ce que nous écrivions :

« L'aloès, qui, pour son amertume, a été proposé contre les insectes, devrait être aussi essayé et l'acide picrique également contre le Phylloxera. »

Depuis, M. Grison (Voir *Moniteur scientifique*, avril 1874, p. 365) a obtenu avec les amers et l'aloès en particulier un succès complet. Mais empressons-nous d'ajouter que M. Mouillefert (Voir *Moniteur scientifique*, octobre 1874, p. 943) n'a pas réussi avec cet ingrédient. Voici ce qu'il écrit, à ce propos, à M. Dumas : « D'après votre recommandation, j'ai essayé l'aloès sur mes pots phylloxérés; mais, pas plus que le jus de tabac ou le *quassia amara*, cette substance n'a tué l'insecte. » Dr Q.

fait sa ponte dans l'écorce en août et septembre et qui doit éclore aux premières chaleurs du printemps, pour se multiplier à l'infini.

Ne peut-on pas employer aussi dans les grands vignobles le carton bitumé pour faire immersion? Dans les vignobles en plaine, le prix en serait fort peu coûteux.

Préparation du reméde préventif.

25	kilogrammes	de suie ordinaire.	3 fr. 75
5	—	d'aloès	7 — 50
5	—	sel	1 — »
65	—	d'eau chaude,	

dans laquelle vous aurez fait dissoudre le sel. Vous verserez doucement sur la suie que vous aurez mélangée avec l'aloès. Quand le mélange sera prêt, enduisez-en les souches à l'aide d'un pinceau.

Mon remède est aussi un engrais qui vivifie et fortifie la vigne, en la préservant de toutes sortes d'insectes nuisibles.

(Le *Bien public* du 29 août.)

Destruction du Phylloxera. (Expériences de Mongaugé.)

La protestation suivante vient d'être adressée à M. le Ministre de l'agriculture et du commerce.

Monsieur le Ministre,

J'ai eu l'honneur de vous adresser le 25 juin (1) dernier un rapport sur les opérations faites par M. Rohart, sur ma terre de Mongaugé pour détruire le Phylloxera, et aussi sur le résultat des constatations faites par plusieurs délégués de l'Académie des sciences. Aujourd'hui, je me crois obligé de répondre à plusieurs assertions assez légères que je trouve dans le rapport du 29 juillet, de M. Mouillefert, mais en m'abstenant de discuter ce qu'il a qualifié d'*affirmations charlatanesques*.

Eloigné de chez moi, depuis le commencement de juillet, pour de graves raisons de santé, je ne suis que de retour, et n'ai pu satisfaire plus tôt à cette obligation.

Mon but n'est nullement de commencer une nouvelle discussion, je veux simplement protester, mais d'une manière très-énergique, contre l'assertion, hélas! peu véridique de M. Mouillefert. Je voudrais, comme lui, pouvoir dire que mes vignes n'avaient pas de Phylloxeras : j'affirme énergiquement le contraire, comme l'a fait déjà M. le curé de Chérac, et j'ai pour moi les nombreux témoignages des personnes les plus honorables et les plus éclairées, qui protestent de leur côté, avec non moins d'énergie.

Je n'affirme que cela, Monsieur le Ministre, car la question scientifique ne m'appartient pas, mais je crois devoir accentuer à nouveau l'exactitude absolue de tous les faits et de tous les résultats que j'ai eu l'honneur de porter à votre connaissance. Comme résultat pratique, j'ajoute à cette affirmation qu'après deux mois d'absence je constate que les vignes, les dernières traitées par M. F. Rohart, en temps inopportun, sans être encore d'une belle végétation, se sont bien maintenues, et les raisins qu'elles portent pourront recouvrer assez de force et de sève nouvelle pour mûrir, et me donner une récolte. Tandis qu'à côté, dans la même pièce, des ceps attaqués la même année et non traités, sont à peu près morts et ne donneront certainement aucune récolte, leurs grappes n'ayant pas même eu la force de fleurir. Ce ne sont donc pas là « des résultats nuls ou insignifiants », comme l'a dit M. Mouillefert.

Si un premier traitement fait dans de très mauvaises conditions donne déjà des résultats si sérieux et si certains, pourquoi un second traitement pratiqué au moment favorable n'amènerait-il pas une guérison complète? Je crois qu'on peut l'espérer sans se faire la moindre illusion, en raison des bons résultats obtenus jusqu'ici.

1) Voir *Moniteur scientifique*, août, p. 740.

D'un autre côté, M. Mouillefert semble insinuer que M. Rohart, homme positif, a consenti à dépenser des sommes importantes pour opérer sur des ceps qui n'avaient pas de Phylloxeras. Je m'étonne, Monsieur le Ministre, de cette étrange supposition, car enfin, quel avantage M. Rohart aurait-il pu retirer de ce commencement de réussite si contestée, lorsque plus tard il se serait trouvé en présence de vignes véritablement malades?

C'est ce que je n'ai jamais pu m'expliquer!

Croyez, Monsieur le Ministre, etc. *Signé :* A. de Laage.

Mongaugé, 10 septembre 1875.

Décidément M. Mouillefert n'a pas d'agrément dans son expertise sur les procédés Rohart, et si tous ceux qui ont envoyé des méthodes de destruction du Phylloxera sont aussi coriaces avec lui, nous l'engageons a donner sa démission de rapporteur. Dr Q.

SUR LA FABRICATION DE L'ÉOSINE.

Par MM. Bindschedler et Busch, à Bâle.

Le travail intéressant de M. A.-W. Hofmann (1) a démontré que l'éosine est un dérivé de la résorcine, c'est-à-dire de la fluorescéine et spécialement la combinaison de la tétrabromfluorescéine avec la potasse.

La fabrication de la fluorescéine ne présente plus de difficultés; grâce aux travaux brillants de Bayer et de E. Fischer (2), on obtient, en travaillant en grand, des rendements presque théoriques et directement un produit très-pur.

La combinaison de la fluorescéine avec le brôme se fait aussi avec des rendements qui touchent de près la théorie. Il n'y a que la fabrication technique de la résorcine qui, il y a peu de temps encore, présentait des difficultés sérieuses. La meilleure source pour la résorcine était la brésiline, qui, d'après l'observation intéressante de M. le professeur E. Kopp, à Zurich, donne naissance, par la distillation sèche, à de grandes quantités de résorcine presque chimiquement pure.

D'après les conseils de M. le professeur E. Kopp, son élève, M. W. Églé, a entrepris, dans les laboratoires de l'École polytechnique de Zurich, une suite d'essais qui avaient pour but de préparer l'acide benzinodisulfurique, dont le sel de soude fondu avec un excès de soude caustique donne naissance à la résorcine. Nous avons entrepris dans notre usine des essais sur une grande échelle d'après le procédé de M. W. Églé, et nous avons la satisfaction de pouvoir dire que ce procédé (3) est très-pratique pour la fabrication de cet acide sulfoconjugué de la benzine et par conséquent de la résorcine.

La transformation de la benzine en résorcine s'opère, si on surveille très-soigneusement les opérations, très-facilement et avec des rendements presque théoriques. Aussi, le prix de revient de la résorcine est aujourd'hui relativement très-bas (environ 30 francs par kilogramme), et on peut se procurer dans le commerce toute quantité voulue de résorcine, produit qui était, il y a peu de temps encore, très-rare et ne se trouvait qu'en quantités minimes dans les collections des laboratoires scientifiques.

L'acide phtalique, dont on a besoin pour transformer la résorcine en fluorescéine, se trouve aussi en quantité dans le commerce (prix environ 30 francs le kilogramme). Le brôme coûte 5 francs le kilogramme; à ces prix de matières premières, on peut déjà aujourd'hui produire l'éosine à un prix aussi bas que celui de la safranine, et l'éosine est déjà offerte au-dessous de 100 francs le kilogramme, possédant une pureté et beauté de nuance de beaucoup supérieure à celle qu'elle avait au moment de sa première apparition.

---

(1) *Berliner Berichte*, 1875, p. 62.

(2) *Moniteur scientifique*, livraison de juillet 1875, p. 579.

(3) *Berliner Berichte*, 1875, p. 818. — M. Kopp nous enverra le Mémoire de son élève sitôt terminé

La fluorescéine se combine très-facilement avec le brôme, si on laisse agir le brôme sur la fluorescéine en dissolution dans l'acide acétique cristallisable ou finement divisé dans l'eau ; chaque goutte de brôme disparaît immédiatement et il est très-difficile de trouver le moment propice où l'action du brôme doit être interrompue ; ce n'est que de cette circonstance que dépend la bonne réussite de l'opération, c'est-à-dire la pureté et la nuance brillante de l'éosine formée. La fluorescéine pure communique à la soie une très-jolie couleur jaune. Elle est une véritable matière colorante jaune. La teinture se fait avec de l'eau acidulée faiblement avec de l'acide acétique, en ajoutant peu à peu la fluorescéine que l'on a dissoute préalablement dans de l'eau additionnée d'une petite quantité d'ammoniaque. Si on plonge la soie teinte avec la fluorescéine dans de l'eau à laquelle on a ajouté une trace de brôme, ce dernier disparaît immédiatement et la couleur jaune de la soie se transforme en couleur rouge, qui devient de plus en plus rouge foncé plus on ajoute du brôme dans le bain. Lentement on arrive au ton le plus bleuâtre que l'on peut obtenir avec l'éosine ; si on laisse continuer l'action du brôme, le colorant commence à se détruire.

Par ce petit essai, qui est très-facile à exécuter, on peut démontrer que la régularisation de la réaction du brôme sur la fluorescéine est la partie la plus importante dans la fabrication de l'éosine. Par le même procédé, on peut faire paraître sur le même écheveau de soie toutes les nuances voulues du jaune pur de la fluorescéine jusqu'au ton le plus bleuâtre, que l'on peut obtenir avec l'éosine.

FAITS INATTENDUS.

Sur le travail des Anglais en chimie à l'éditeur du *Chemical News*.

Monsieur,

Je viens de lire dans vos colonnes l'intéressant discours de M. Vernon Harcourt à la section chimique de l'Association britannique. Je regrette cependant de trouver une fois de plus dans ce discours, au sujet de la part que prend l'Angleterre aux progrès de la chimie, ces mêmes remarques injustes qui, précédemment déjà, nous ont été si libéralement prodiguées par d'autres professeurs non moins éminents qu'étroits dans leur manière de voir. Ces messieurs jugent du travail fait en Angleterre par ce que l'on publie dans le *Journal of the Chemical Society of London*. Eh bien ! Monsieur, je ne crains pas d'affirmer que les Mémoires publiés par ce journal ne représentent pas et n'ont jamais représenté un quart des travaux faits par les chimistes anglais. (Il en est de même pour le journal de la Société chimique de Paris.)

Pour ce qui est de l'importance des découvertes scientifiques anglaises comparées à celles de nos frères du continent, que le monde juge. Jetons les yeux sur les volumineux Mémoires originaux de Frankland, de Faraday, d'Herapath, de Graham, de Calvert, de Stenhouse, de Field, de Phipson, de Wright, de Perkin, de Gladstone, de Crookes, de Greville Williams, de Maxwell Simpson et de tant d'autres, et nous serons convaincus que nos hommes de science ne sont inférieurs à ceux d'aucun autre pays du monde. Mais en ce qui concerne la chimie, s'il y a sur le continent un nombre relativement plus grand de jeunes gens se livrant à l'étude de cette science, c'est que l'enseignement y est à meilleur marché que chez nous et que dans notre pays il y a plus de jeunes gens qui se destinent au barreau ou à la prêtrise qu'il n'y en a qui s'adonnent à la science. Il s'ensuit que nous avons eu un plus grand nombre de grands hommes d'État que de grands savants. Après tout, ce peut être un avantage. En règle générale, les hommes de science (les chimistes surtout) ne font pas de bons hommes d'État, tandis qu'un homme d'État ou un homme de loi peut devenir un homme de science éminent Mais, pour en revenir à la chimie, il est très-dur de nous entendre dire constamment qu'il n'y a en Angleterre qu'un très-petit nombre de chimistes actifs, et si l'on fait ces remarques dans le but d'attirer des élèves dans quelque école de chimie, ou de pousser aux études chimiques par une sorte de raison de patriotisme, il faut avouer que l'on emploie là un piètre procédé. Que l'on nous permette, pendant que ces remarques résonnent encore à nos oreilles irritées

de rappeler à nos chimistes anglais que tout en travaillant tranquillement, ils ont donné au monde la théorie atomique, l'acier fondu et les couleurs dérivées du goudron, sans parler d'un grand nombre de détails, depuis l'oxygène jusqu'au thallium. En vérité, M. Wurtz se serait plus approché de la vérité et aurait été plus poli (*sic*) s'il avait modifié sa petite phrase (*sic-sic*) en disant : « La chimie est une science *anglaise.* »

Je suis, etc. ÉQUIVALENT.

Une tempête à l'Académie des sciences.

Hier, il y a eu une véritable tempête parlementaire à l'Académie des sciences. M. Faye, obligé de s'absenter pendant quelques instants, a remis une Note, pendant cette même séance, au secrétaire perpétuel, M. Bertrand. Cette Note avait pour but de rectifier un certain nombre d'erreurs qui se sont glissées dans l'*Annuaire de la connaissance des temps pour* 1875. M. Le Verrier a déclaré que, quoique membre du bureau des longitudes, qui est chargé de la rédaction de cet ouvrage, il déclinait toute responsabilité; que les erreurs avaient eu lieu parce que l'on n'avait tenu aucun compte de ses observations. M. Le Verrier a ajouté qu'en demandant l'insertion au *Compte-rendu* de l'Académie de la Note que M. Bertrand venait de lire, M. Faye dirigeait contre lui une attaque personnelle et renouvelait le reproche qui lui a été adressé plusieurs fois de communiquer ses tables astronomiques à l'étranger, au détriment des astronomes français.

M. Faye, qui était rentré en séance pendant ces explications de M. Le Verrier, fait remarquer qu'il est contraire aux usages du bureau des longitudes de confier une part du travail à chaque membre.

M. l'amiral Paris, vice-président de l'Académie, prend part à la discussion. Il se range à l'avis de M. Faye. « M. Le Verrier, ajoute-t-il, a un mauvais caractère, un caractère insociable; on n'a jamais pu rien faire avec lui. Vous avez, dit-il à celui-ci, commis à notre égard un grand nombre d'impertinences; vous m'avez fermé la porte au nez, et — levant le seul bras qui lui reste — si j'avais été maître... »

L'Assemblée nationale étant en vacances, l'Académie des sciences fait ce qu'elle peut pour attirer du monde. (*La Liberté* du 15 septembre.)

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Annuaire de pharmacie et des sciences accessoires.

Par M. le docteur C. MÉHU,

Pharmacien de l'hôpital Necker, lauréat de l'Institut (séance du 21 juin 1875).

Nous avons annoncé, dans notre livraison de juillet, que nous continuerions pour notre compte et comme supplément au *Moniteur scientifique*, l'annuaire qui a été créé en 1863 par le docteur Réveil, et qui a été continué jusqu'à l'année 1874 par le docteur Méhu. Ce que nous avions annoncé s'exécute et nos abonnés de 1876 pourront, en nous envoyant 2 fr. 50 c. en plus de leur abonnement de 20 francs, le recevoir *franco* par la poste.

Ayant acquis la plus grande partie, *si ce n'est tout*, de ce qui restait en magasin de la collection des années 1863 à 1874, soit 11 volumes de cet annuaire, nous sommes en mesure de livrer à ceux de nos abonnés qui les désireraient, les 11 volumes complets pour 16 fr. 50 c. et avec le volume de 1875 dont le prix est de 2 fr. 50 c.; ensemble, pour la somme de 19 francs contre un mandat de même somme à notre ordre.

Le volume de l'année 1875 n'étant pas terminé, nous pouvons en attendant qu'il le soit leur envoyer la collection des 11 volumes et plus tard l'année 1875, sitôt qu'elle aura paru. Nous ne vendons pas d'années séparément, mais seulement la collection *complète*.

Ajoutons que nous n'avons que très-peu de collections et que nos abonnés feront bien de les retenir de suite.

Quant à l'année 1875, seule, elle se vend séparément au prix de 2 fr. 50 c. *franco* pour toute la France et par la poste. Dr QUESNEVILLE.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

57970 PARIS. — Typographie de Vves RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE. 977

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

407ᵉ Livraison. NOVEMBRE. Année 1875.

AVIS.

Nous prions nos Abonnés de l'étranger de vouloir bien faire renouveler de suite leur abonnement au *Moniteur scientifique* pour 1876, le numéro de janvier devant paraître exactement le 1er janvier 1876.

SOMMAIRE.

Pages.

Ferments et fermentations; par M. Ch. Blondeau........................ 979

Fermentation alcoolique........................ 979

Réfutation des préjugés de certains demi-chimistes à l'endroit de l'acide salicylique; par M. H. Kolbe........................ 995

Des effets antiseptiques de l'acide salicylique et de l'acide benzoïque introduits dans le guillage de bière et dans l'urine; par MM. Ernest von Meyer et H. Kolbe........................ 1003

Emploi de l'acide salicylique pour la conservation du lait; par M. A. Pouriau........................ 1016

Emploi de l'acide salicylique dans les opérations de titrage; par M. le docteur H. Weiske........................ 1017

Sur la nature chimique de l'acide salylique; par M. H. Kolbe........ 1017

Sur la formation de l'ozone dans l'oxydation des huiles essentielles; par M. Chas. Kingzett........................ 1020

Action des acides organiques et leurs anhydrides sur les alcaloïdes naturels; par MM. G.-H. Beckett et C.-R. Alder Wrigt........................ 1040

Sur les sulfates de narcéine et sur d'autres dérivés de narcéine; par MM. G.-H. Beckett et C.-R. Alder Wright........................ 1048

Sur la séparation complète de l'arsenic des matières animales et sur son dosage dans les divers tissus; par M. Armand Gautier.... 1052

Sur la préparation du tungstène, la composition et l'analyse du wolfram; par M. Ferdinand Jean........................ 1055

Académie des sciences........................ 1059

SÉANCE DU 20 SEPTEMBRE. — Communications astronomiques de M. Le Verrier. — Caractères chimiques et spectroscopiques d'un nouveau métal, le gallium, découvert par M. Lecoq de Boisbaudran, etc., etc........................ 1059

SÉANCE DU 27 SEPTEMBRE. — Sur la conductibilité électrique des corps médiocrement conducteurs; par M. Th. du Moncel. — Transformation du sang en poudre so-

Pages.
luble; propriétés chimiques, physiques et alimentaires de cette poudre; par M. le docteur Gustave Lebon. — De la putréfaction produite par les bactéries en présence des nitrates alcalins; par M. Meusel. — Remarques concernant une Note de M. F. Glenard, sur la coagulation spontanée du sang en dehors de l'organisme; par MM. Mathieu et Urbain. — Quantités d'azote et d'ammoniaque contenues dans les betteraves; par MM. Champion et Pellet, etc., etc. ... 1060

SÉANCE DU 4 OCTOBRE. — Observatoire du Bureau des longitudes, à Montsouris. — Communication de M. Mouchez. — Résultats des observations des protubérances et des taches solaires, du 23 avril au 28 juin 1875 (55 rotations); par le Père Secchi. — Quantités de chaleur différentes produites par le mélange de l'huile d'olive avec l'acide sulfurique concentré; par M. J. Maumené. — Les Phylloxeras sexués et l'œuf d'hiver; lettre de M. Balbiani, etc., etc. ... 1063

SÉANCE DU 11 OCTOBRE. — Recherches sur l'ammoniaque contenue dans les eaux marines et dans celles des marais salants du voisinage de Montpellier; par M. Audoynaud. — De l'analyse commerciale des sucres, et de l'influence des sels et du glucose sur la cristallisation du sucre; par M. Durin. — Sur l'emploi fait dans l'antiquité de la chaleur solaire; par M. Ed. Buch Walder, et réplique de M. Bertrand à ce sujet. — Sur les effets toxiques des alcools de fermentation; par M. Rabuteau, etc. 1066

Installation du Bureau des longitudes ... 1069

Publications nouvelles ... 1072

— Un chimiste, ancien directeur d'une fabrique importante de produits chimiques, désire se placer soit en France, soit à l'Étranger. Il donnerait la préférence à une usine qui s'occuperait de la fabrication des acides sulfurique et phosphorique et en général de tous les produits chimiques employés dans l'agriculture. Adresser les demandes poste restante aux initales E. B. E., à Lyon.

— Un jeune chimiste suisse, ancien élève de MM. les professeurs Émile Kopp, Wislicenus et V. Meyer, qui déjà a travaillé dans des usines métallurgiques et dans une fabrique d'impression sur coton, versé dans la chimie théorique, bon analyste, parlant le français, l'anglais et l'allemand, cherche un emploi en France ou à l'Étranger.

S'adresser à M. le docteur O. N. Witt, Hottingen près de Zurich (Suisse).

Par suite d'expropriation le COMPTOIR MINÉRALOGIQUE et GÉOLOGIQUE, ainsi que les LABORATOIRES DE CHIMIE et de MINÉRALOGIE de M. F. PISANI, qui étaient situés rue de l'Ancienne-Comédie, n° 29, sont transférés dans un local beaucoup plus vaste : RUE DE FURSTENBERG, N° 8 (près la rue Jacob).

PUBLICATIONS NOUVELLES.

La métaphysique en présence des sciences. — Essai sur la nécessité d'une philosophie fondamentale; par M. DOMET DE VORGES. — 1 vol. in-12 de 288 pages. — Prix : 2 fr. 50 c. — Chez DIDIER et COMP., 35, quai des Augustins, Paris.

Histoire du second Empire, par TAXILLE DELORD, membre de l'Assemblée nationale. — Ce grand et important ouvrage est aujourd'hui terminé. Il ne forme pas moins de 6 volumes in-8°, dont le prix est de 42 francs. — Le prix de chaque volume séparément est de 7 francs. — En vente chez GERMER-BAILLIÈRE, rue de l'École-de-Médecine, 17.

Rien d'attachant, surtout, comme la lecture des deux derniers volumes qui donnent l'histoire des années 1867, jusqu'au 4 septembre 1870 qui fut la fin de l'Empire.

FERMENTS ET FERMENTATIONS.

Par M. Ch. Blondeau.

(Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, numéro d'octobre 1875, p. 898.)

DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE.

Première partie.

Il est peu de sujets qui aient aussi vivement occupé l'attention des savants et qui aient provoqué plus de recherches intéressantes, que ceux qui se rattachent à l'étude des fermentations. On se rend compte facilement de cette circonstance, lorsque l'on réfléchit que toutes ces questions touchent par certains côtés aux problèmes les plus délicats que présentent les transformations de la matière organique, et qu'elles atteignent en quelque sorte jusqu'aux limites de cette région inconnue dans laquelle la vie cherche à se soustraire aux regards des observateurs. C'est ce qui a fait dire, avec tant de raison, à M. Berthelot que parmi les phénomènes qui touchent aux transformations de la matière contenue dans les êtres vivants, soit pendant leur vie, soit après leur mort, il en est peu qui participent plus ou moins aux fermentations.

Malgré la multiplicité des travaux entrepris sur un sujet d'une telle importance et d'une si grande généralité, on est bien forcé de reconnaître qu'ils ont été en général considérés sous un point de vue trop restreint, et qu'ils n'ont eu pour but que de résoudre des questions de détail. On est trop habitué à considérer les fermentations comme des phénomènes spéciaux, dus à des causes dont on a ignoré pendant longtemps la nature, mais que l'on est aujourd'hui généralement d'accord pour attribuer à des êtres organisés, que l'on continue à désigner sous le nom de *ferments*, et dont le développement entraîne à sa suite la destruction des substances sur lesquelles ils se sont fixés, et dont ils se nourrissent. Mais on n'a pas cherché à découvrir le lien qui unit les différentes espèces de ferments qu'on a été conduit à considérer, et on s'est borné à les regarder comme des êtres distincts, dont la nature varie avec l'espèce particulière de fermentation à laquelle ils donnent naissance. Quant aux ferments en eux-mêmes, on n'est point parvenu à déterminer leur mode d'action, ni à dire comment ils parviennent à atteindre le but pour lequel ils semblent avoir été spécialement créés. Ces questions ont été abordées, mais non pas résolues, par les chimistes et les physiologistes les plus distingués de notre époque; mais, encore bien que leurs travaux portent l'empreinte de leur génie investigateur, les résultats contradictoires auxquels ils sont parvenus prouvent que la question est loin d'avoir reçu une solution définitive.

Et, en effet, la fermentation ne saurait être considérée comme un phénomène spécial; ce n'est qu'un cas particulier des actions chimiques qui se produisent dans l'économie, un chapitre détaché de la chimie biologique qui a pour but d'étudier les modifications qui se produisent dans les êtres vivants, sous l'influence de la vitalité, laquelle a concentré son action dans les cellules dont l'ensemble constitue l'être organisé.

Comme, dans l'état actuel de la science, il nous paraît impossible d'embrasser la question dans son ensemble, nous nous livrerons à l'étude des fermentations telles qu'on est dans l'habitude de les envisager, tout en ayant le soin de prévenir que nous n'avons pour but que d'examiner quelques cas particuliers, choisis parmi les phénomènes qui se produisent sous l'influence de la force vitale.

Avant d'aborder le sujet spécial de la fermentation alcoolique, nous croyons devoir faire connaître d'une manière abrégée les diverses opinions qui ont régné à des époques rapprochées de la nôtre, pour interpréter les causes qui leur donnent naissance ou qui la favorisent dans son évolution.

Déjà en 1813 le pharmacien Astier croyait avoir constaté *que l'air est le véhicule de toute espèce de germes, origines des ferments; que ces ferments sont d'essence animale et vivante, qu'ils se nourrissent aux dépens du sucre, d'où résulte la rupture d'équilibre entre les éléments du sucre.* Ces idées relatives à la nature organisée du ferment et à son mode d'action ont été adoptées

par M. Pasteur, et combattues par M. Liebig. Ce dernier ne veut voir dans la fermentation qu'un mouvement communiqué à la matière fermentescible par la décomposition du ferment, qui d'ailleurs peut être ou n'être pas organisé. La théorie de M. Liebig a été formulée par M. Gerhardt de la manière suivante : *Le ferment est tout corps qui se trouve en état de décomposition, et qui, par son contact avec un autre, y provoque des métamorphoses chimiques. Un même ferment en passant par plusieurs degrés de décomposition, peut réagir différemment suivant l'état d'altération où il se trouve.*

Cette explication de la fermentation par le mouvement communiqué, n'est qu'une réminiscence des idées de Willis, qui avait dit au commencement du XVII^e^ siècle : *Le ferment est un corps qui se trouve dans un état de mouvement intestin, et qui influe sur les corps fermentescibles par l'intermédiaire de ce mouvement.*

En France, ces idées ne furent pas généralement adoptées : on préféra en revenir à l'opinion de MM. Cagniard de la Tour et Turpin qui, en 1838, avaient reconnu la nature organisée de la levûre de bière, et constaté qu'elle se compose d'un amas de globules susceptibles de se reproduire par bourgeonnement, et dont l'ensemble constitue un végétal de la famille des cryptogames, et auquel ils donnèrent le nom de *torula cerevisiæ*. Ce ferment d'ailleurs se nourrit et se développe au sein des liquides fermentescibles dans lesquels il est plongé, et auxquels il imprime les modifications qu'on y observe.

M. Dumas, en adoptant cette manière de voir, l'a formulée d'une manière claire et précise, dans quelques lignes qu'il a insérées dans le *Traité de chimie* qu'il a publié en 1843.

« Les fermentations sont toujours des phénomènes de même ordre que ceux qui caractérisent l'accomplissement des actes réguliers de la vie animale. Elles prennent des matières organiques complexes et les défont brusquement ou peu à peu, et elles les ramènent en les dédoublant à l'état inorganique. A la vérité, il faut souvent plusieurs fermentations successives pour produire l'effet total. Le ferment nous apparaît donc comme un être organisé, et le rôle qu'il joue, tous les animaux le jouent; on le retrouve même dans toutes les parties de plantes qui ne sont pas vertes. Tous ces êtres ou tous ces organes consomment des matières organiques, les dédoublent et les ramènent vers les formes les plus simples de la chimie minérale. »

Il paraît impossible d'exprimer en moins de mots et de rendre compte en même temps d'une manière plus complète du rôle que jouent les ferments dans la décomposition des matières organiques. Cependant M. Turpin avait écrit, avant M. Dumas, une phrase qui caractérise encore mieux la théorie vitaliste; il avait dit : *Fermentation comme effet et végétation comme cause, sont deux choses inséparables dans l'acte de la décomposition du sucre.*

Nous adopterons cette formule en nous permettant d'y changer un seul mot, qui la rend plus générale, en remplaçant le mot sucre par matières organiques.

C'est, en effet, en adoptant cette manière de voir qu'en 1847 nous cherchâmes à établir que le fermentation caséeuse, celle qu'éprouve le caséum lorsqu'il se trouve placé dans certaines circonstances particulières, donne naissance à une matière grasse, l'adipocire, et que cette transformation est due au développement d'un germe qui est contenu dans le caséum et qui se développe sous forme d'un végétal cryptogamique, *le penicillum glaucum*. Depuis lors nous avons toujours considéré les fermentations sous le point de vue qui nous avait été signalé par M. Turpin, lequel consiste à admettre que toute transformation produite dans la matière organisée, a pour principe l'évolution d'un végétal cryptogamique, dont le germe est contenu dans cette substance.

Toujours est-il qu'à cette époque deux théories différentes se partageaient l'opinion des savants : les uns soutenaient que les fermentations étaient dues à un mouvement communiqué à la masse fermentescible par une substance organisée ou non, mais se trouvant dans un état de décomposition ; les autres attribuaient ce même phénomène au développement d'une matière organisée dont le germe est contenu dans cette matière, ou lui est apportée de l'extérieur. Mais tandis que la première de ces théories perdait tous les jours du terrain, la théorie vitaliste comptait chaque jour de plus nombreux adhérents, et finissait même par être généralement adoptée en France, surtout à la suite des importants travaux entrepris à ce sujet par MM. Berthelot et Pasteur.

De 1855 à 1860, M. Berthelot a publié une série de mémoires dans le but d'établir que la dextrine, le glucose, la mannite, peuvent donner de l'alcool en présence de matières privées ou non de structure organique, et sans qu'à aucun moment de la fermentation il se développe aucune trace de levûre de bière. Il a reconnu toutefois que la levûre de bière réalise les meilleures conditions pour la transformation du sucre en alcool et en acide carbonique, mais il a été conduit à penser qu'elle n'est pas nécessaire.

Ainsi, à côté des fermentations produites par des ferments dont l'organisation est évidente, et que l'on a nommés des *ferments figurés*, se trouve toute une classe de ferments non organisés et qui sont solubles, lesquels produisent la transformation de l'amidon en dextrine, puis en glucose; qui dédoublent les glucosides et liquéfient les matières albumineuses insolubles, ainsi que le fait le suc gastrique. En cherchant à établir le lien qui unit les ferments figurés et les ferments solubles, l'habile chimiste que nous venons de citer, admet que l'action des premiers se borne à émettre les ferments solubles chargés d'opérer les transformations que l'on observe dans la matière organisée, mais il est conduit à penser, d'après ses expériences, que l'existence de ces organismes n'est pas indispensable pour que la fermentation se produise.

C'est sur ce point que M. Berthelot diffère essentiellement d'opinion avec M. Pasteur : celui-ci admet qu'il n'y a pas de fermentation sans qu'un être organisé ne la produise, et que chaque fermentation a son ferment spécial ; ce qui le conduit à formuler son opinion de la manière suivante : *La fermentation est un phénomène essentiellement corrélatif d'un acte vital, commençant et s'arrêtant avec ce dernier. Il n'y a jamais fermentation alcoolique proprement dite, sans qu'il y ait simultanément organisation, développement et multiplication de globules, ou vie poursuivie, continuée de globules déjà formés.*

En outre, M. Pasteur admet que ce ferment figuré qu'il juge nécessaire, indispensable, pour que la fermentation puisse s'établir, produit la transformation de la matière organique en respirant l'oxygène de la substance fermentescible, c'est-à-dire du sucre, ou en s'appropriant ce corps tout entier, puis le dédoublant de manière à sécréter les produits fermentés.

La manière de voir de M. Pasteur a été fortement contestée dans ces derniers temps, à la suite des travaux de MM. Lechartier et Bellamy, qui ont fait voir que la fermentation alcoolique pouvait se produire dans des fruits sans qu'on pût l'attribuer à un ferment figuré, dont ils ne sont pas parvenus à constater la présence. Ce fait vient au contraire à l'appui de l'opinion de M. Berthelot, qui admet que la fermentation peut se produire par une sorte d'action diastasique, c'est-à-dire par l'action d'un ferment non figuré et soluble. Dans le cas actuel, il faudrait donc admettre que les cellules du fruit se comportent comme les globules de ferment, et qu'elles sont susceptibles d'émettre des sécrétions solubles, non-seulement capables de transformer la dextrine en sucre, mais encore de dédoubler ce dernier en alcool et acide carbonique.

Voilà quel est, dans le moment actuel, l'état de la question relative aux fermentations.

D'après les recherches que nous avons mentionnées, il paraît incontestable que c'est à l'action d'un être organisé qu'il faut attribuer les modifications qu'est susceptible d'éprouver la matière fermentescible; mais comment agit ce ferment pour produire ces modifications, et peut-il être remplacé par l'action des cellules du corps qui joueraient dans cette circonstance le rôle de ferment? Voilà des questions qui restent à examiner, et à ces questions s'en rattachent d'autres qui sont également loin d'être résolues; ainsi, l'acte par lequel la matière organisée est restituée à l'atmosphère sous forme d'acide carbonique et de vapeur d'eau, consiste-t-il dans une série de fermentations différentes dues à des ferments spéciaux, ou bien ces fermentations, diverses en apparence, ne sont-elles que les différentes phases par lesquelles passe une même fermentation produite par le même ferment, dont les formes varient suivant la nature du milieu dans lequel il se trouve placé? En second lieu, tout en admettant que la fermentation puisse s'établir sous l'influence d'un ferment soluble, sécrété, soit par les globules du ferment, soit par les cellules elles-mêmes, comment dans l'un ou l'autre cas agit la sécrétion pour opérer les actions chimiques qui se produisent dans les fermentations?

Telles sont les questions qui fixent en ce moment l'attention des chimistes et des physiologistes, et que nous nous proposons d'étudier dans le courant de ce travail.

En premier lieu, on doit distinguer soigneusement le ferment de la matière fermentescible. Le premier a été défini par quelques chimistes : une substance organique azotée, qui agit sur le milieu dans lequel elle se trouve placée et le transforme sans rien lui céder. M. Pasteur a défini le ferment en disant : *Tout être, tout organe, toute cellule qui a la faculté d'accomplir un travail chimique sans mettre en œuvre du gaz oxygène libre, doit être considéré comme un ferment.*

Le savant chimiste dont nous venons de citer les paroles, n'est pas toujours resté fidèle à sa définition, car il a été conduit à considérer comme un ferment spécial, qu'il a désigné sous le nom de *mycoderma aceti*, l'etre organisé qui non-seulement vit au contact de l'oxygène, mais qui de plus absorbe ce gaz pour accomplir la fonction dont il est chargé, c'est-à-dire de brûler l'alcool et de le transformer en acide acétique. Ainsi, dans la séance de l'Académie de médecine du 9 mars 1875, M. Pasteur s'est exprimé ainsi : *Après que les ferments anaérobies* (*levûre de bière*) *ont amené la désorganisation de la matière, les ferments aérobies* (mycoderma aceti) *interviennent et brûlent la matière organique, aussi sûrement qu'ils la brûleraient par l'action du feu, plus lentement il est vrai, mais qu'importe le temps pour l'œuvre de destruction par la vie des germes, puisque c'est en eux seuls que réside la perpétuité de la vie des êtres microscopiques?*

Pour nous, ainsi que nous l'avons plusieurs fois énoncé, le ferment est un germe végétal qui se développe et se nourrit aux dépens des matières organiques avec lesquelles il se trouve en rapport. Tout germe ou ferment a besoin, pour se développer, d'un milieu approprié à sa nature, et lorsque ce milieu lui fait défaut, il parvient à le constituer avec les matériaux qui se trouvent à sa disposition, pourvu que ceux-ci puissent satisfaire à cette condition de son existence. Ainsi, le ferment alcoolique, la levûre de bière, a besoin pour vivre de deux substances dont l'une, le sucre, sert à préparer le milieu dans lequel le ferment doit opérer son évolution, et dont l'autre, l'albumine, sert à le nourrir pendant ce temps.

Le ferment, disons-nous, a besoin de préparer le milieu dans lequel il est appelé à fonctionner, et comme ce milieu doit posséder une réaction acide pour satisfaire à cette condition, son action se porte en premier lieu sur le sucre, dont il transforme une petite quantité en acide lactique ou acétique, dont la réaction suffit aux besoins de son développement.

Le ferment qui a besoin de l'action excitatrice de l'oxygène pour entrer en fonction, demande à être soustrait à l'action de l'air pour pouvoir continuer à se développer, et c'est pour satisfaire à cette condition que son action se porte en second lieu sur le sucre, qui, sous son influence, se dédouble en alcool et acide carbonique, et ce dernier, en chassant l'air contenu dans le liquide fermentescible, constitue le milieu convenable pour que le ferment y puisse vivre et se multiplier.

Mais toute espèce de matière sucrée ne peut pas ainsi se dédoubler sous l'influence du ferment. Le sucre de cannes, la saccharose, par exemple, a besoin de s'assimiler un équivalent d'eau et devenir de la glucose, avant de pouvoir se dédoubler en alcool et acide carbonique. Or, cette transformation du sucre est produite par le ferment lui-même, qui opère dans cette circonstance comme force synthétique avant d'agir comme puissance analytique. Cette différence d'action, que dans l'état actuel de la science on a quelque peine à s'expliquer, tient à la nature de la sécrétion produite par la levûre de bière, et sur laquelle doit se porter toute notre attention.

Le ferment alcoolique prend naissance dans l'intérieur des graines ou des fruits dont il est chargé de modifier la composition (1), on peut même assigner le moment où il prend naissance, en étudiant au moyen du microscope la composition des grains de raisin pris sur une même grappe à des époques plus ou moins éloignées de leur complète maturité. En opérant ainsi on constate que le contenu des cellules qui entrent dans la composition de ces grains, change d'aspect et de composition à mesure que le fruit avance vers sa maturité. A

(1) Dans un Mémoire présenté à l'Académie de Florence, en 1784, Fabroni s'exprimait ainsi : « La matière qui décompose le sucre est une substance végéto-animale ; elle siége dans des utricules particuliers, dans le raisin comme dans le blé. En écrasant le raisin, on mêle cette matière glutineuse avec le sucre. Dès que ces deux matières sont en contact, l'effervescence et la fermentation commencent.

l'époque où le grain de raisin s'éclaircit et que commence à apparaître le sucre dans son intérieur, on voit se former dans l'intérieur des cellules de petites granulations, des microzymes, qui, d'abord à peine perceptibles, finissent par acquérir un volume très-appréciable. Ce sont des globules de ferment qui se sont formés ainsi, car on peut en écrasant ces grains déterminer dans le jus un commencement de fermentation. C'est même à l'intervention de ces globules de ferment que l'on est en droit d'attribuer la transformation qu'éprouve la pulpe du fruit, dont la matière azotée se transforme en sucre et albumine, et cela en d'autant plus grande quantité que le fruit approche davantage de sa complète maturité.

Un des moyens les plus simples de constater que le ferment est contenu dans l'intérieur du grain de raisin, et en même temps qu'il est un des agents qui provoquent les modifications qu'on y observe, consiste à placer, ainsi que nous l'avons fait, dans de l'eau sucrée une grappe dont tous les grains sont demeurés intacts. Quelque prolongé que soit le temps pendant lequel le contact a lieu, la fermentation ne se produit pas au sein du liquide, mais elle se détermine aussitôt que l'on vient à briser les grains, et à mettre ainsi leur contenu en rapport avec le liquide fermentescible.

La levûre de bière que l'on pourrait extraire des fruits sucrés peut être obtenue plus facilement, et dans un plus grand degré de pureté, lorsqu'on l'emprunte aux produits de la fermentation de l'orge germée, car dans ces circonstances elle se multiplie avec une telle abondance qu'on peut en recueillir une quantité suffisante pour pouvoir étudier à son aise toutes les questions qui se rattachent à la fermentation alcoolique. C'est avec cette levûre que nous avons entrepris les diverses expériences dont il nous reste à rendre compte.

Après avoir préparé un liquide dans lequel la fermentation pût s'établir avec rapidité (ce liquide était formé d'une dissolution de cristaux de sucre à laquelle on avait ajouté de la matière albumineuse provenant du sérum du sang), après avoir additionné ce liquide d'une certaine quantité de globules de levûre de bière, la fermentation ne tarde pas à s'établir et les globules à se multiplier. La reproduction qui a lieu dans cette circonstance s'opère par voie de gemmi-parité, c'est-à-dire que de petits bourgeons, au nombre de deux ou trois, prennent naisance à la surface de l'utricule mère, et vont continuellement en augmentant de volume, jusqu'à ce qu'ils aient acquis des dimensions égales à celles de l'utricule génératrice; alors ils s'en détachent et vont vivre d'une existence indépendante et isolée. Cependant ces globules restent quelquefois adhérents entre eux, et constituent par leur ensemble une végétation cryptogamique à laquelle M. Turpin a donné le nom de *torula cerevisiæ*. Nous avons dit que pour prendre cette forme, le globule de ferment avait besoin de vivre dans une atmosphère de gaz acide carbonique; aussi lorsqu'il se trouve au contact de l'air, son mode de développement est tout autre, et dans ce cas il donne naissance à une moisissure dont on peut étudier la forme, en examinant le cryptogame qui se développe à la surface des grains de raisin lorsque la pourriture les a envahis.

Voici par quel moyen nous nous sommes assuré que le ferment qui produit la pourriture du raisin n'est autre que la levûre de bière qui prend une autre forme, lorsqu'elle se développe au contact de l'air : En voulant chercher à reconnaître si la présence de l'air n'était pas capable d'arrêter la fermentation, ou d'en changer la nature, nous fîmes traverser un flacon dans lequel se trouvait du sucre en pleine fermentation, par un courant d'air peu rapide. Nous eûmes l'occasion d'observer que la fermentation n'était pas sensiblement modifiée par cet afflux d'air, et que la quantité d'acide carbonique qui se produisait dans le même temps était sensiblement la même que celle qui se dégageait lorsque nous cessions de faire passer de l'air dans l'intérieur de l'appareil. Ayant comparé entre elles les levûres qui se forment dans ces circonstances différentes, nous observâmes que la levûre qui avait pris naissance sous l'influence de l'air différait dans son aspect de celle qui était restée constamment plongée dans l'acide carbonique. Les globules de la première de ces levûres sont remplis de petits globulins qui ne tardent pas à sortir de l'intérieur de la vésicule mère et à se développer sous forme d'utricules allongés, qui se réunissent entre eux, et constituent par leur ensemble, une végétation cryptogamique de la forme et de l'aspect de celle qui prend naissance à la surface du grain de raisin qui se pourrit.

Ceci nous permet de rendre compte de ce qui se passe lorsque, par une circonstance quel-

conque, le grain de raisin vient à s'entr'ouvrir et met ainsi son contenu en rapport avec l'air extérieur; alors le ferment contenu dans le grain se développe sous forme de moisissure et amène la destruction de la matière organique intérieure, d'une manière toute différente de celle que produit le ferment lorsqu'il a été conservé à l'abri du contact de l'air, dans le grain de raisin demeuré intact. Ceci nous fournit encore un premier exemple de l'influence des milieux sur la nature des fermentations qui s'y produisent, et ces faits confirment les observations de fructification de la levûre, laquelle a été constatée par divers observateurs et en particulier par M. Rees.

Pour ce qui concerne la fermentation alcoolique, on est naturellement porté à rechercher comment le ferment agit pour transformer le sucre de canne en sucre de raisin, et comment il se fait que ce dernier se dédouble en alcool et acide carbonique. Voici l'explication que nous hasardons de ces faits encore inexpliqués, en appuyant notre interprétation autant que possible sur des expériences positives.

Si l'on reprend par l'eau le ferment diastasique qui a été précipité par l'alcool de l'intérieur d'un liquide en fermentation, et qu'on l'introduise dans une dissolution de saccharose, le sucre contenu dans la dissolution ne tarde pas à être interverti et transformé en glucose, et au bout de quelque temps, alors que le sucre a complétement changé de nature, la fermentation alcoolique commence à se produire, sans toutefois se continuer jusqu'à ce que le sucre soit entièrement transformé en alcool et acide carbonique. Cette expérience prouve d'une manière évidente que la fermentation alcoolique peut avoir lieu sous l'influence du ferment diastasique sécrété par les globules organisés du ferment et en l'absence de ces globules.

Voici, du reste, une seconde expérience qui vient à l'appui de notre interprétation : Si l'on prend un liquide sucré dans lequel on a introduit de la levûre de bière, et que la fermentation se soit établie dans la masse, on peut en la jetant sur un filtre retenir à sa surface tous les globules de ferment, et cependant on voit la fermentation continuer dans le liquide qui a passé au travers du filtre; ce qui prouve que cette opération peut se poursuivre en l'absence des globules du ferment, et que la sécrétion produite par ces globules suffit pour opérer la transformation complète du sucre.

Cette explication de la cause qui donne naissance à la fermentation est complétement d'accord avec celle qui a été donnée par M. Berthelot. Ce savant chimiste considère les fermentations comme le produit d'une substance élaborée par les ferments organisés, et il compare sous ce rapport la fermentation alcoolique et lactique à la conversion de l'amidon en dextrine, puis en sucre, sous l'influence de la diastase. M. Berthelot appuie, du reste, son opinion sur des expériences qui prouvent d'une manière incontestable qu'il peut y avoir fermentation et par suite production d'acide carbonique et d'alcool, sans qu'il y ait formation de levûre. — Cette théorie de la fermentation attribuée à l'action de ferments solubles sécrétés par les globules organisés du ferment, ou par les cellules dont sont formés les organes, rend compte de quelques faits encore inexpliqués, et en particulier de ce qui a lieu dans la maturation des fruits où l'on voit, pendant qu'elle s'accomplit, le dédoublement du sucre se produire, sans qu'on puisse parvenir à constater la présence du moindre globule de ferment.

Ces faits, encore bien qu'ils soient parfaitement établis, ne semblent pas faire avancer la question : en effet, que ce soient les globules du ferment ou les sécrétions diastasiques qui opèrent le dédoublement du sucre, il reste toujours à faire connaître comment ce dédoublement se produit. Voici comment nous parvenons à nous en rendre compte. La matière sécrétée par les globules du ferment est une substance soluble en apparence, insoluble dans la réalité, car elle se compose de globules organisés d'un petitesse extrême, et qui est telle qu'ils échappent à l'œil armé d'un bon microscope. On le prouve en faisant naître dans le liquide qui contient ces globulins, un précipité qui les entraîne. Ainsi, en ajoutant au liquide qui contient le ferment diastasique de l'acide phosphorique que l'on précipite à l'état de phosphate de chaux au moyen de l'azotate de cette base, le précipité qui se forme dans cette circonstance, entraîne avec lui tout le ferment diastasique, que l'on peut obtenir à l'état isolé en traitant par l'eau pure le précipité de phosphate de chaux. Ce qui prouve

que le ferment n'était pas en dissolution dans le liquide, qu'il s'y trouvait simplement en suspension.

Ce ferment diastasique se compose donc de globules organisés très-ténus, jouissant de la propriété de s'agglomérer entre eux de manière à former des filaments ou des membranes d'une très-faible épaisseur qui, sous cette forme, possèdent des propriétés fort remarquables, et en particulier de celle d'opérer des combinaisons et des décompositions, ainsi que nous nous proposons de le faire voir lorsque nous nous occuperons de la manière dont s'opèrent les combustions organiques, et en particulier la transformation de l'alcool en acide acétique et la réduction de ce dernier en eau et en acide carbonique. Mais déjà nous pouvons dire que la puissance des membranes se manifeste en chimie minérale, où l'on voit une partie des sels contenus en dissolution être retenus en diverses proportions, en passant au travers de filtres de papier dont les filaments exercent une action attractive sur les différentes substances qui se trouvent en dissolution, et les mettent ainsi en présence, de manière qu'elles peuvent réagir les unes sur les autres.

Ce qui prouve mieux encore que les ferments dits solubles sont des corps organisés, c'est qu'une élévation de température qui ne dépasse pas 70 à 75 degrés, suffit pour paralyser complétement leur action, et qu'il en est de même des agents toxiques qui détruisent la vie chez tout corps organisé. On conçoit d'après cela que ces ferments, qui possèdent les mêmes propriétés que les globules de la levûre, se disposent sous forme de membranes et de tissus, et que ce soit entre les mailles de ces tissus que s'opèrent les combinaisons et les dédoublements qui ont lieu dans les fermentations.

Une seconde question à résoudre et qui se rattache à la précédente, consiste à rechercher si les ferments solubles que nous avons considérés comme des sécrétions des ferments figurés, pouvaient être produits directement par les cellules qui entrent dans la composition des êtres organisés. La réponse à cette question se trouve dans une expérience de M. Schützenberger qui a vu que, lorsqu'on met en rapport la tige d'une plante aquatique, telle que celle de l'*Elodea canadensis*, avec une dissolution de sucre, ce liquide ne tarde pas à entrer en fermentation, en produisant de l'alcool et de l'acide carbonique. Cette expérience, que nous avons répétée, nous a appris qu'il y avait dans cette circonstance émission d'un ferment diastasique, que nous avons précipité en traitant par l'alcool le liquide qui avait fermenté, et que ce ferment ne pouvait avoir été produit que par les cellules qui entrent dans la composition de la plante mise en expérience.

Ainsi donc, la première action de la levûre de bière, qui agit en cette circonstance comme toute cellule organisée, consisterait à produire une sécrétion dont le premier effet est de communiquer au liquide une réaction acide, puis d'intervertir le sucre, et enfin de dédoubler ce dernier en alcool et acide carbonique. Ces opérations que l'on peut considérer comme préliminaires, car elles n'ont pour but que de préparer un milieu favorable au développement du ferment, ont cependant pour résultat de restituer à l'atmosphère, sous forme d'acide carbonique, une partie des éléments qui entrent dans la constitution du sucre, tandis que les autres forment un liquide éminemment combustible, et qui doit être brûlé pour pouvoir faire retour à l'atmosphère.

L'interprétation des faits qui se produisent au début de la fermentation, n'est point admise par la plupart des chimistes qui se sont occupés de ce sujet, et qui cherchent à rendre compte d'une manière différente des transformations qu'éprouve la matière organisée lorsqu'elle est soumise à l'action des ferments. M. Pasteur regarde ces changements comme étant dus à l'action du ferment qui aurait besoin pour se nourrir des éléments du sucre, et qui, au moyen de cette substance et de l'albumine qui se trouve également dans les liquides fermentescibles, constituerait les matériaux dont se composent ses tissus. Le résidu de ces matériaux seraient l'acide carbonique qui se dégage à l'état de gaz, et l'alcool, la glycérine, l'acide lactique, qui restent en dissolution dans la liqueur fermentée.

Quant à nous, nous nous croyons autorisé à penser que le ferment ne se nourrit pas de sucre, mais uniquement de matière albumineuse, parce que nous avons vu un ferment analogue à la levûre de bière, celui qui détermine la fermentation caséeuse, parcourir toutes les phases de son existence et se multiplier au sein d'une masse de caséum qui ne contenait pas de

matière sucrée, et en second lieu parce que nous avons fait des expériences qui prouvent que le ferment ne se nourrit pas de sucre, mais bien de matière albumineuse. Pour nous en convaincre nous avons pris un poids de ferment exactement déterminé, et, après l'avoir placé dans de l'eau sucrée, nous avons vu qu'après avoir commencé à se manifester, la fermentation s'est arrêtée presqu'à son début, et que le ferment ne s'est pas multiplié, car nous n'avons pu retirer du liquide qu'une quantité de ferment sensiblement égale à celle que nous y avions précédemment introduite.

En second lieu, nous avons placé de la levûre de bière dans de l'eau contenant une matière albumineuse (sérum du sang) et nous avons fait traverser cette dissolution par un courant continu et peu rapide d'acide carbonique. Dans ces conditions, le ferment se développe et multiplie, car, au bout de quarante-huit heures qu'avait duré l'opération, nous pûmes recueillir dans le liquide une masse de ferment trois fois plus considérable que celle que nous y avions introduite à l'origine.

Quant à la glycérine et à l'acide succinique que l'on trouve également dans tout liquide qui a fermenté, ces deux substances ne doivent point leur origine à la matière sucrée, mais bien à la matière grasse qui accompagne toujours la levûre de bière, et qui, dans l'acte de la fermentation, se dédouble en acide succinique et glycérine, et cela par le même procédé qui résout le sucre en alcool et acide carbonique. Ce qui prouve qu'il en est bien ainsi, c'est qu'on peut augmenter la quantité de ces deux corps en ajoutant aux liquides que l'on fait fermenter, une certaine quantité de matière grasse, que l'on obtient par le lavage à l'éther ou à l'alcool, d'une masse un peu considérable de levûre de bière desséchée.

Ainsi, d'après nous, comme du reste d'après Lavoisier, Gay-Lussac, Thénard, Dumas, et l'on pourrait même dire d'après la généralité des chimistes qui se sont occupés de la question, le glucose éprouve dans la fermentation un dédoublement qui est représenté par la formule :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2(C^4H^6O^2) + 4(CO^2),$$

c'est-à-dire que pour 100 de glucose il se produit exactement 51.1 d'alcool et 48.9 d'acide carbonique. Et, en effet, telles sont les proportions de ces deux corps que l'on retrouve à toutes les époques de la fermentation, soit que cette opération marche très-lentement, soit au contraire qu'elle soit très-active, ce qui ne devrait pas avoir lieu si, comme l'admet M. Pasteur, les quantités d'acide succinique et de glycérine qui prennent naissance dans l'acte de la fermentation, variaient suivant la marche de l'opération, et que cette production fût d'autant plus considérable que la fermentation marchât avec plus de rapidité.

D'après ce que nous venons de voir, le ferment, au début de son action, communique au liquide une réaction acide, puis dédouble le sucre en alcool et acide carbonique, et restitue ainsi à l'atmosphère, sous forme de gaz, une partie des éléments qui entrent dans la composition du sucre. Mais pour que cette restitution soit complète, il faut que le ferment détermine la combustion de l'alcool qu'il vient de former, et le réduise également en acide carbonique et vapeur d'eau, qui disparaîtront en se mélangeant à l'air. C'est pour atteindre à ce résultat que la levûre de bière, après avoir épuisé son action sur le sucre et changé la nature du milieu dans lequel elle a pu vivre jusqu'alors, s'élève à la surface du liquide fermenté et vient y former une membrane continue qui jouit de la propriété de condenser l'oxygène de l'air, et par suite de déterminer la combustion de l'alcool dont les produits ultimes sont de l'eau et de l'acide carbonique.

Comment la membrane formée par la réunion des globules de ferment peut-elle produire cet effet ? C'est là une question à laquelle nos recherches sur le pouvoir condensateur des membranes nous permet de répondre.

Il existe en chimie minérale quelques faits connus depuis un certain nombre d'années, qui démontrent d'une manière incontestable que des corps réduits en fils très-fins, en poussière très-ténue, en lames très-minces, jouissent de la propriété de condenser l'oxygène et de l'amener sous une forme qui lui permet d'amener sa combinaison avec la matière qui a servi à le condenser, ou bien avec les substances avec lesquelles il se trouve en rapport. C'est ainsi qu'en versant de l'alcool sur de la mousse de platine qui se trouve en contact avec l'air, cet alcool se transforme en acide acétique, et qu'en introduisant un fil très-fin de ce

métal dans un mélange gazeux formé d'oxygène et d'hydrogène, la condensation du premier de ces gaz développe une quantité de chaleur telle que le fer rougit et que la combinaison des deux gaz s'opère en produisant une détonation. On sait également que les fils de fer très-fins s'oxydent avec la plus grande rapidité, et que les lames minces de ce métal se percent très-vite sous l'action de l'oxygène contenu dans l'atmosphère, et enfin que ce métal, réduit en poudre très-ténue, brûle au contact de l'air et se transforme en oxyde de fer en produisant une vive incandescence.

Tous ces faits, et quelques autres de même nature, étaient connus (1), mais ce qu'on ignorait avant les recherches que nous avons entreprises sur ce sujet, c'est que c'était là une loi générale, qui se vérifie avec tout corps réduit en lames minces, en fils très-fins ou en particules de très-petites dimensions. En introduisant dans une éprouvette pleine de gaz oxygène et placée sur le mercure, des membranes de faible épaisseur, telles que des morceaux de papier ou de parchemin, de feuilles d'arbre, ou bien des filaments de chanvre, de laine, de soie, ou encore des poussières très-ténues, telles que celle du lycopode, on voit le volume de gaz diminuer sensiblement, et cet effet ne se produit pas seulement sur les corps à l'état gazeux, mais il s'exerce encore sur les liquides répandus dans l'air à l'état de vapeurs. Ainsi, l'eau contenue dans l'atmosphère se dépose à l'état de rosée, et cela en quantité d'autant plus considérable que les corps se trouvent réduits en filaments plus fins ou en lames plus minces. Aussi c'est sur les feuilles le plus finement découpées, sur des brins de paille, sur des filaments de laine, de coton, sur les toiles d'araignée, que la rosée se dépose avec le plus d'abondance, et cela tient à ce que ces substances, de nature différente, exercent une attraction sur la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère. Mais cette vapeur ainsi condensée renferme une certaine quantité d'oxygène, lequel se trouve dans un état très-propre à la combinaison, ce qui fait que lorsqu'elle reprend sa forme primitive, sous l'action des rayons solaires, l'oxygène se combine alors aux éléments des tissus et les détruit en opérant leur combustion. Ce n'est donc pas par suite du refroidissement produit par l'évaporation rapide de la rosée, que les parties délicates des plantes sont détruites, c'est par suite d'une combustion tout à fait semblable à celle qui se produit dans la membrane qui constitue la mère du vinaigre, laquelle est imprégnée d'un liquide très-combustible.

On peut, ainsi qu'on le fait dans les fabriques de l'Allemagne, remplacer la membrane qui se forme à la surface d'un liquide alcoolique en voie d'acétification, par des copeaux de bois de hêtre, qui possèdent à un haut degré la faculté de condenser l'oxygène de l'air, et par suite d'opérer la combustion de l'alcool. Ce que l'on peut du reste constater en faisant passer un courant d'air sur ces copeaux qu'on a eu le soin d'humecter. La forte élévation de température que l'on observe dans cette circonstance, prouve que la condensation de l'oxygène est accompagnée d'un dégagement de chaleur bien propre à déterminer la combinaison de ce gaz avec les matières combustibles avec lesquelles il se trouve en rapport.

Nous insistons sur cette double circonstance de la formation d'une membrane par la réunion des globules de la levûre de bière, et sur le rôle que joue cette membrane dans la transformation de l'alcool en acide acétique, puis ultérieurement en eau et acide carbonique, parce que M. Pasteur a cru devoir attribuer la formation de cette membrane à un ferment d'espèce particulière qui serait contenu, ainsi que la levûre de bière, dans l'atmosphère, et qui viendrait tomber dans le liquide qui a subi la fermentation alcoolique, au moment précis où il s'agirait de transformer l'alcool en acide acétique ; ce qu'il ferait du reste d'une manière très-ingénieuse, en enlevant d'un côté l'oxygène à l'atmosphère pour le restituer de l'autre au liquide, et pour opérer ainsi la combustion de l'alcool. Cette interprétation, toute séduisante qu'elle puisse paraître au premier abord, doit céder la place à celle qui s'appuie sur des faits bien constatés.

En premier lieu, il n'est pas difficile de prouver que le *mycoderma aceti* est le même, mais

(1) C'est à un fait de condensation de l'oxygène et de l'hydrogène sulfuré, au contact d'un tissu de coton ou de chanvre, que l'on doit attribuer la combustion lente de ce dernier gaz, et sa transformation en eau et acide sulfurique ; de même que c'est à une action de contact qu'est due la décomposition de l'eau oxygénée en présence de la fibrine contenue dans le sang.

sous une autre forme, que le *torula cerevisiæ;* il suffit pour cela de désarticuler les tigelles qui par leur enchevêtrement forment la mère du vinaigre, et de les placer ainsi désunies dans une dissolution contenant à la fois du sucre et de l'albumine, pour voir la fermentation alcoolique se déterminer, et le ferment reprendre la forme globuleuse et indépendante qu'il possédait avant de se réunir de manière à former une membrane continue.

Nous attachons une grande importance à ce fait que nous avons été le premier à observer, c'est-à-dire à la condensation des gaz et des vapeurs par des corps de nature quelconque, pourvu qu'ils soient réduits en globules très-fins, en fils très-ténus ou en lames très-minces, parce qu'il nous donne une explication très-simple de la manière dont se produit la combustion des substances organiques, et, en outre, qu'il rend compte d'un grand nombre de phénomènes physiologiques, et en particulier de la respiration, qui ne pourrait avoir lieu si les globules du sang ne condensaient pas l'oxygène.

Nous avons vu toute la matière sucrée disparaître du liquide fermentescible, sous l'influence d'un ferment qui, après avoir agi sous forme de globules pour transformer le sucre en alcool et acide carbonique, a complété son œuvre en revêtant l'aspect d'une membrane dans la constitution de laquelle entre, sous forme de globules de ferment, la matière albumineuse faisant partie du liquide fermentescif. Lorsque ce liquide s'est évaporé et que la membrane s'est desséchée, elle devient le siége d'une combustion plus ou moins active, et disparaît bientôt en se répandant dans l'atmosphère sous forme de produits gazeux tels que l'ammoniaque, l'acide carbonique et la vapeur d'eau. De sorte que la matière organique qui se trouvait contenue, par exemple, dans un liquide sucré et albumineux, après avoir subi la fermentation, se trouve répandue dans l'atmosphère sous une forme qui la rend propre à contracter de nouvelles combinaisons, et servir à l'entretien de nouvelles existences.

Mais le cas particulier que nous venons de supposer ne se trouve qu'accidentellement réalisé dans la nature. Le sucre et la matière albumineuse se rencontrent généralement dans les jus des fruits, associés en proportions variables, et en quantité trop considérable pour que le ferment puisse les transformer et les détruire complétement dans la suite d'opérations que nous venons de décrire. Il faut donc qu'une dernière période se produise pour que le ferment continue son œuvre de destruction, et pour cela le ferment est forcé de revêtir une nouvelle forme sous laquelle il produit des actions chimiques capables d'amener la destruction complète de la matière organisée.

Lorsque la double action physiologique que l'on a désignée sous le nom de fermentation alcoolique et fermentation acétique est terminée, le ferment qui l'a produite ne peut plus continuer à se développer dans les conditions qui sont intervenues à la suite des transformations qu'a éprouvées la matière fermentescible. En même temps que l'acide acétique a été comburé et a disparu en se mêlant à l'air, sous forme d'acide carbonique et d'eau, la liqueur qui était le milieu dans lequel se sont produites ces diverses actions chimiques a perdu sa réaction acide et est devenue complétement neutre. Dans ces conditions, le ferment qui jusque-là avait constitué une membrane continue et homogène, se désagrége et tombe au fond du vase où se trouvent encore réunis des matières organiques et en particulier de l'albumine, des tartrates de potasse et de chaux, du tannin, des sels minéraux tels que des sulfates, des phosphates, des chlorures, et l'ensemble de tous ces corps constitue la lie qui se dépose au fond des tonneaux dans lesquels on a fait fermenter la vendange, et que le vigneron a soin de soutirer pour préserver le vin de la fermentation putride qui ne tarderait pas à s'y établir s'il n'avait pris la précaution d'enlever le ferment qui l'eût provoquée. Mais nous supposerons qu'on n'a pas enlevé la lie qui se trouve accumulée au fond du tonneau, et nous allons chercher à rendre compte des actions chimiques qui vont intervenir pour modifier la constitution du liquide.

Dans les conditions dont nous venons de parler, la phase de putréfaction va se produire, et ce sera celle par laquelle se terminera la série de modifications que doit subir la matière organisée pour redevenir à l'état de substance minérale. Les globules de ferment provenant de la désorganisation de la membrane constituant la mère du vinaigre (*mycoderma aceti*), et qui sont tombés au fond de la cuve avant de se réunir de nouveau, approprient le milieu dans lequel ils se trouvent plongés aux nouvelles fonctions qu'ils doivent accomplir.

Comme ce milieu est à l'état neutre, le ferment commence par dédoubler les matières albumineuses en ammoniaque et en substance grasse d'une facile combustion, et lorsque le milieu se trouve ainsi modifié et présente une réaction alcaline, les globules du ferment prennent la forme de bâtonnets formés par l'accolement de plusieurs globules mis à la suite les uns des autres, et sous cette nouvelle forme ils constituent de petits filaments qui ne tardent pas à se réunir pour former une moisissure qui, en prenant peu à peu du développement, finit par recouvrir la surface du liquide d'une membrane très-mince et d'apparence huileuse. L'aspect de cette membrane provient de la matière grasse qui est résultée du dédoublement de l'albumine, et elle possède, comme toutes les membranes, la faculté de déterminer la combustion des matières grasses qui imprégnent son tissu. C'est là ce qui rend compte du dégagement d'acide carbonique qui se produit pendant tout le temps qu'il y a de la matière grasse à détruire.

Il ne reste plus, après que la fermentation putride est achevée, que la membrane qui a servi à opérer la combustion de la matière grasse, puisque l'ammoniaque a fait retour à l'atmosphère sous forme gazeuse, et qu'il ne reste plus de l'albumine contenue dans le liquide que celle qui a servi à la nutrition du mycoderme, laquelle va disparaître à son tour. A la suite de l'évaporation du liquide sur lequel flottait la membrane, cette dernière se présente comme une simple pellicule qui conserve la propriété de condenser l'oxygène et la vapeur d'eau qui se trouvent dans l'air, et, par suite de cette condensation et de la chaleur qui en résulte, la membrane est elle-même brûlée, et il ne reste alors, comme résidu de la matière organique, que des substances minérales, des sels qui y étaient contenus, et qui forment des cendres semblables à celles qui résultent d'une combustion active opérée dans nos foyers.

Dans cette dernière phase de l'opération, le ferment, dont les globules se sont réunis de manière à former de petits bâtonnets, a été considéré, en raison des mouvements dont ces derniers sont animés, comme des êtres faisant partie de la série animale et auxquels on a donné le nom de *bactéries* lorsqu'ils se portent à la surface du liquide, et de *vibrions* lorsqu'ils restent plongés dans l'intérieur du liquide. Les mouvements dont sont animés ces organismes élémentaires ne sauraient nous faire illusion quant à leur origine, que nous persistons à attribuer au règne végétal, et que nous considérons comme étant formés par les globules de levûre de bière se développant sous une forme dépendante de circonstances particulières. Quant aux mouvements des vibrions et des bactéries, ils n'ont pas droit de surprendre, quand on a été appelé à considérer les mouvements des zoospores, et que les globules même de la levûre de bière possèdent un mouvement assez sensible pour que les observateurs qui furent les premiers à le constater, crurent devoir considérer ces globules comme des êtres organisés faisant partie de la série animale.

En résumé, la fermentation alcoolique est un procédé que la nature emploie lorsqu'elle veut détruire la matière organisée qui a cessé de fonctionner, et qu'elle veut ramener à l'état de matière minérale. C'est par une sorte de combustion lente que cet effet est produit, et dont l'agent principal est un ferment organisé qui sécrète un ferment soluble. lequel intervient dans tous les changements et les modifications qu'éprouve la matière organisée avant de devenir matière combustible. Ce point de vue sous lequel nous avons été un des premiers à considérer la fermentation a été développé par nous dans un Mémoire inséré dans le *Moniteur scientifique* (livraison de juin 1872), lequel a été adopté par M. Pasteur; mais comme ce savant s'est refusé à reconnaître le rôle que jouent les substances membraneuses dans les combustions lentes, il n'a pu rendre compte d'une manière satisfaisante de la destruction des matières albumineuses qui a lieu dans la même opération, et il n'a pu répondre à la question qui lui a été adressée par M. Bouillaud : quels sont les ferments des ferments? Nous croyons avoir résolu cette difficulté ainsi que celle qui se rattache à la nature du ferment qui intervient dans cette opération, et qui, dans l'opinion de l'illustre chimiste que nous venons de nommer, serait de nature spéciale, tandis que, selon nous, ce serait toujours le même ferment dont la forme varierait suivant la nature du milieu où il est appelé à fonctionner. Cette question de l'unité de ferment, variable avec la nature du milieu dans lequel il est appelé à vivre, nous a paru assez importante pour que nous la discutions de nouveau

en traitant des différentes espèces de fermentations. Pour le moment nous nous bornerons à résumer de la manière suivante les propositions contenues dans la première partie de notre travail. Nous avons cherché à établir :

1° Que la fermentation alcoolique est le résultat de l'action physiologique d'un germe spécial qui se forme dans l'être organisé et qui agit par l'intermédiaire de sécrétions qu'il est apte à produire;

2° Que ce germe, qui se présente à l'origine sous forme de cellule isolée, n'est pas seul à jouir de cette propriété; que toute cellule faisant partie d'un organisme peut émettre des sécrétions en apparence solubles, qui peuvent déterminer la fermentation ; ce qui expliquerait pourquoi on voit la fermentation alcoolique se développer dans un milieu où on ne saurait découvrir aucune trace de ferment organisé ;

3° Que le ferment se nourrit exclusivement de matières albumineuses, qu'il n'a pas besoin d'emprunter au sucre une partie de ses éléments, et qu'il ne le dédouble que pour constituer un milieu favorable à son développement ;

4° Que le ferment peut revêtir différentes formes et produire les réactions les plus diverses, mais en opérant toujours de la même manière, c'est-à-dire en produisant des sécrétions dont la nature varie, ainsi que la forme, qui est parfois membraneuse ou parfois filamenteuse ou globulaire, ce qui permet d'expliquer les réactions chimiques qui se produisent dans les fermentations;

5° Que la fermentation alcoolique se compose d'une série d'actes ayant tous pour but d'amener la destruction de la matière organique à la suite d'une combustion lente dont le résultat est de développer de la chaleur;

6° Enfin, que le ferment qui produit la fermentation alcoolique est un être organisé que l'on doit ranger dans le règne végétal, et qu'au nombre des différentes formes que peut prendre ce végétal se trouvent celles qu'on a désignées sous les noms de bactéries et de vibrions, qui ne sont en réalité que les apparences que revêtent les globules de levûre lorsqu'ils se trouvent placés dans un milieu propre à éprouver la fermentation putride.

Deuxième partie.

Nous nous sommes occupé jusqu'à présent de la fermentation alcoolique telle qu'elle se produit à l'air libre, nous allons actuellement examiner comment elle parvient à s'établir dans l'intérieur du corps organisé, et rechercher quel est le rôle qu'elle remplit dans cette circonstance.

Le ferment alcoolique, que nous avons vu se comporter comme un agent de destruction chargé de restituer au monde inorganique la matière minérale que l'organisation lui a momentanément empruntée pour constituer à son aide ses tissus et ses organes, devient un agent conservateur de la vie lorsqu'elle se produit dans l'intérieur des organes en devenant la source à laquelle l'organisation ira puiser le liquide combustible à l'aide duquel s'entretient la chaleur nécessaire à la conservation de la vie.

Dans l'état actuel de la science, il n'est pas possible d'admettre que la chaleur animale provienne de la combustion des éléments du sang au moyen de l'oxygène de l'air, car cette manière de voir a contre elle les faits les mieux constatés. D'après cette théorie, la combustion des éléments du sang ne pourrait avoir lieu que dans l'intérieur des vaisseaux qui le contiennent, et par conséquent la température de ce liquide devrait être plus élevée que celle des parties du corps qui sont éloignées des artères et des veines. Or, l'expérience ne vient pas confirmer cette conclusion. On a, en effet, observé qu'un thermomètre indique sensiblement la même température, soit qu'on l'ait placé dans une cavité qui communique avec l'extérieur, telle que la bouche ou l'anus, ou que le réservoir de cet instrument plonge directement dans les artères ou veines. D'ailleurs, cette combinaison directe des éléments du sang et de l'oxygène de l'air ne saurait avoir lieu à la température à laquelle se trouvent portés le corps de l'homme et celui des animaux. C'est ce dont on peut s'assurer en faisant traverser du sang privé d'acide carbonique et maintenu à la température de 35 à 40 degrés, par un courant d'oxygène, pour reconnaître que, dans ce cas, il n'y a ni combustion produite, ni

élévation de température, ni dégagement d'acide carbonique. S'il n'en avait pas été ainsi, si les matériaux du sang avaient été chargés de fournir le combustible à l'oxygène, si les tissus, comme on l'a également supposé, avaient dû servir à l'entretien de la combustion, ils devraient éprouver, par le fait même de cette combustion, une désorganisation partielle d'autant plus considérable que la combustion aurait été plus active, et par suite le corps de l'homme et des animaux se trouverait dans une sorte d'équilibre instable, d'autant plus difficile à maintenir que les circonstances qui peuvent faire varier l'intensité de cette combustion sont plus nombreuses.

Il faut donc revenir à l'idée première de Lavoisier qui consistait à admettre qu'il se forme dans l'économie une substance hydro-carbonée servant par sa combustion à entretenir la chaleur animale. Cette hypothèse de l'illustre chimiste a été un trait de lumière échappé de son brillant génie, et dont nous avons vérifié l'exactitude en trouvant que cette substance hydro-carbonée, dont il n'avait fait que soupçonner l'existence, n'était autre, que l'alcool dont nous avons constaté la présence dans tous les liquides de l'économie, et qui doit son origine à la fermentation qu'éprouve le sucre dans l'intérieur des organes. Or, puisque la combustion de l'alcool peut avoir lieu au contact de l'air à la température ordinaire, pourquoi ne se produirait-elle pas dans l'organisme où se trouvent réunies toutes les conditions pour qu'elle puisse s'effectuer? Tout nous prouve qu'elle a effectivement lieu ; que c'est la combustion de l'alcool qui entretient la chaleur nécessaire au fonctionnement des divers organes. et que ce liquide combustible provient lui même du dédoublement du sucre engendré dans l'économie, sous l'influence d'un ferment qui n'est autre que les globules du sang.

Mais ce qui vient apporter un argument irrésistible en faveur de notre opinion relative au développement de la chaleur animale, c'est la découverte qui a été faite par le savant physiologiste, M. A. Bernard, lequel a constaté que le sucre existe à l'état normal dans le sang, et qu'il est engendré d'une manière continue dans le foie. Cette découverte, qui a fait tant de bruit, et qui peut être considérée, à juste titre, comme une des plus belles inventions de la science moderne, demandait cependant un complément qui mît en évidence toute l'importance du fait signalé par notre savant physiologiste. Ce complément consiste à faire connaître l'usage du sucre dans l'économie, et à prouver qu'il sert à la production de la chaleur animale, après, toutefois, s'être dédoublé en alcool et acide carbonique sous l'influence d'un ferment. En effet, le sucre se forme et disparaît successivement dans l'économie, puisqu'on le trouve en quantités très-notables dans le sang des veines sus-hépatiques, tandis qu'on n'en rencontre que des traces à peine appréciables dans le sang contenu dans la veine-porte. Il faut donc rendre compte de la manière dont s'opère cette disparition. Dira-t-on, par exemple, que le sucre est brûlé directement pendant le trajet qu'il effectue dans les vaisseaux, concurremment avec le sang qui le transporte, qu'il est transformé en acide lactique et éliminé sous cette forme par voie de sécrétion urinaire? Mais il y a dans cette explication deux erreurs, une erreur chimique et une erreur physiologique. D'abord le sucre interverti n'éprouve pas de combustion en passant à l'état d'acide lactique, ce ne serait tout au plus qu'un changement isomérique qu'il subirait, sous l'influence d'un ferment spécial, le ferment lactique, et puisqu'on se trouve ainsi conduit à admettre l'existence d'un ferment dans l'économie, pourquoi ne pas faire intervenir le ferment alcoolique, qui donne une interprétation rationnelle des faits, tandis que l'hypothèse du ferment lactique ne rend nullement compte de la manière dont se produit la chaleur animale? En second lieu, le sucre, après avoir été transformé en acide lactique, ne peut être éliminé que par les reins, car on devrait trouver une très-grande quantité de cet acide dans les produits de la sécrétion urinaire. Or, l'expérience apprend que l'acide lactique n'existe qu'en si faible quantité dans l'urine, qu'on attribue généralement la réaction acide que possède ce liquide, à la présence du phosphate acide de soude dont l'existence est facile à constater. Donc le sucre n'est pas brûlé directement dans l'économie et surtout il n'y est pas transformé en acide lactique. Cette théorie n'est pas plus exacte que celle qui consiste à admettre que le sucre ne se forme pas à l'intérieur de l'organisme, qu'il y est apporté par les aliments que l'on peut diviser en deux classes, les aliments *plastiques* ou albumineux, les aliments *combustibles* ou féculents, ces derniers servant seuls, par leur combustion directe, à produire la chaleur animale, les premiers étant utilisés par le dé-

veloppement ou la réparation des tissus. L'inexactitude de cette théorie est évidente : tout le monde ne sait-il pas, en effet, qu'il existe un grand nombre d'animaux dits carnassiers qui peuvent parfaitement entretenir leur existence en n'absorbant que des aliments plastiques dont une partie doit, par conséquent, se transformer en aliments combustibles pour produire la chaleur nécessaire au maintien de leur corps à la température constante nécessaire à l'exercice de leurs diverses fonctions? Donc la matière plastique peut changer de nature et de destination en traversant l'économie, et de plus on a quelque peine à concevoir comment ces aliments viennent s'intercaler entre les cellules vivantes et comment, par le fait de cette simple interposition, ils acquièrent la vitalité qui leur fait défaut. Le sucre s'engendre incontestablement dans l'économie, mais pour pouvoir y être brûlé il a besoin de subir la fermentation alcoolique et de donner ainsi naissance à un liquide éminemment combustible, et dont la combustion lente sert à l'entretien de la chaleur animale. Mais, nous objectera-t-on, quel est le ferment capable d'opérer une pareille transformation? Nous répondrons sans hésiter, ce sont les globules du sang qui, dans cette circonstance, remplissent le rôle de ferment alcoolique ou de la levûre de bière dans les fermentations ordinaires. La forme, la composition, le mode de reproduction des globules du sang sont les mêmes que ceux des globules de la levûre de bière, et si ces analogies ne paraissaient pas suffisantes pour établir leur identité de fonctions, une expérience directe vient prouver qu'ils remplissent le même rôle. Si dans un vase, dans lequel on a mis de l'eau sucrée, on introduit une certaine quantité de sang, la fermentation alcoolique ne tarde pas à s'y établir et à présenter toutes les particularités qui caractérisent une fermentation ordinaire. Pourquoi donc cette fermentation ne se produirait-elle pas dans l'économie vivante où se trouvent réunies toutes les conditions propres à la favoriser? Cela est d'autant plus admissible que le calcul nous apprend que la quantité de sucre qui se forme dans l'économie, peut donner naissance, par sa transformation, à une quantité d'alcool telle qu'en brûlant elle suffit à entretenir le corps de l'animal à une température constante; et comme, d'ailleurs, les produits de cette combustion consistent en acide carbonique et en eau, l'économie peut s'en débarrasser par la voie de la respiration pulmonaire.

La seule différence qui existe entre la fermentation ordinaire, celle qui se produit à l'extérieur, et celle qui se développe dans l'intérieur de l'économie, c'est que cette dernière prend naissance dans un milieu à réaction alcaline, tandis que la fermentation ordinaire semble exiger un milieu à réaction acide. L'expérience a prouvé que la fermentation peut aussi bien parvenir à s'établir dans un milieu que dans l'autre, pourvu que la température soit suffisamment élevée, et le corps de l'homme ainsi que celui des animaux satisfait à cette condition.

La production du sucre dans l'économie et sa transformation en alcool et acide carbonique, n'a pas lieu seulement chez les animaux d'un ordre élevé, elle se produit dans toute la série animale, et c'est à la combustion de l'alcool que ces êtres vont puiser la chaleur qui est nécessaire à leur existence. C'est ainsi que l'on trouve, comme nous l'avons constaté, de l'alcool dans le sang des poissons et dans celui des reptiles. Ces animaux possèdent, en effet, une chaleur propre qui sert à maintenir leur corps à quelques degrés au-dessus du milieu dans lequel ils sont plongés, et cette production de chaleur ne saurait être attribuée à une cause différente de celle qui maintient constante la température des animaux à sang chaud.

C'est encore à la même cause que l'on doit attribuer l'élévation de température produite par les abeilles, particulièrement à certaines époques de leur existence. En effet, on parvient à retirer de leur corps une certaine quantité d'alcool en opérant de la manière suivante : Après avoir placé un certain nombre d'abeilles dans un vase contenant de l'acide carbonique où elles vivent quelque temps, mais finissent par y périr asphyxiées; si alors on soumet leur corps à la distillation dans l'eau bouillante, on parvient à retirer des produits de la condensation une certaine quantité d'alcool. Ce résultat n'aurait pas été obtenu si on n'avait eu la précaution de faire vivre quelque temps les abeilles dans un milieu qui les met à l'abri du contact de l'air; car, dans le cas contraire, la combustion de l'alcool ayant lieu en même temps que sa production, la présence de ce liquide ne pourrait être constatée. La fermentation qui se produit dans le corps des abeilles rend compte à la fois de l'usage auquel est destiné,

en partie, le sucre que ces insectes vont butiner dans le calice des fleurs, et du grand degré de chaleur qu'elles dégagent par le fait de la combustion de l'alcool qui résulte de son dédoublement.

Il est bien probable qu'en se livrant aux mêmes recherches sur les guêpes, les mouches, les fourmis et en général sur tous les insectes qui font spécialement leur nourriture de matières sucrées, on trouverait, parmi les produits de leur distillation, de l'alcool provenant de la transformation que subit le sucre dans leur organisation. De telle sorte qu'il est permis de généraliser ce résultat et de dire que, dans toute la série animale, la chaleur développée dans l'organisation provient de la même source, c'est-à-dire de la combustion de l'alcool, résultant lui-même de la fermentation qu'éprouve le sucre dans l'organisme.

Voyons actuellement ce qui se passe dans le règne végétal, où l'on sait que le plus grand nombre des êtres qui composent ce règne, produisent dans leurs organes des matières sucrées qui disparaissent à certaines époques de leur existence, alors qu'ils ont besoin d'une plus grande somme de chaleur nécessaire à l'accomplissement de certaines fonctions spéciales. Ainsi, à l'époque de la germination, la graine a besoin de chaleur pour favoriser le développement de l'embryon qu'elle contient, et, si à ce moment on examine la graine, il est facile de constater qu'elle contient de l'alcool. C'est d'aileurs ce que nous avons eu l'occasion de vérifier en faisant germer des grains de blé dans des vases où l'on avait remplacé l'air par de l'acide carbonique. La transformation de la matière féculente en matière sucrée a pu se produire dans ces conditions, et en distillant ces grains, nous avons pu constater qu'ils contenaient de l'alcool, dont la combustion nous a permis de rendre compte du dégagement de chaleur qui se produit dans cette circonstance, et cet alcool ne peut provenir que de la fermentation du sucre contenu dans la graine.

Pendant la floraison de certains végétaux, on observe une élévation de température accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique, ce qui a fait dire à certains auteurs que, à ce moment de leur existence, les plantes respiraient à la manière des animaux. C'est que, en effet, à ce moment, le sucre emmagasiné dans les plantes, dans le but de servir à l'accomplissement de ses nouvelles fonctions, subit la fermentation alcoolique, et que l'alcool qui a pris naissance dans cette circonstance, a été brûlé, et a produit en brûlant la chaleur nécessaire à l'accomplissement de la fonction. Ainsi, à l'époque où se produit la fécondation de l'*arum maculatum*, on remarque que le spadice sur lequel sont portées les fleurs, mâles et femelles, donne lieu à un grand dégagement de gaz acide carbonique, ce que l'on constate en faisant pénétrer le spadice dans un vase, au fond duquel on a placé de l'eau de chaux qui ne tarde pas à se troubler par suite de la présence de l'acide carbonique, et en même temps il se produit une quantité de chaleur très-sensible. Pour prouver que cette chaleur provient de la combustion de l'alcool qui résulte du dédoublement du sucre formé dans la plante, il suffit de distiller le spadice après l'avoir maintenu pendant quelque temps dans l'acide carbonique, pour observer que sa distillation fournit une quantité d'alcool fort appréciable.

Quand un fruit, une pomme ou une poire, par exemple, est parvenu à sa maturité, et qu'après l'avoir détaché de l'arbre, on le met dans un vase contenant de l'eau de chaux placée à sa partie inférieure, le trouble que manifeste cette eau nous prouve qu'un dégagement d'acide carbonique se produit, et si le fruit qui a vécu ainsi pendant quelque temps à l'abri du contact de l'air, est soumis à la distillation, on en retire une quantité très-notable d'alcool, ainsi que l'ont constaté MM. Lechartier et Bellamy dans leur important travail sur la maturation des fruits. De ces expériences il résulte que la présence de l'oxygène n'est nullement nécessaire à la maturation des fruits, laquelle consiste dans une modification qu'éprouve la pulpe sous l'influence d'un ferment qui la convertit d'abord en matière sucrée, puis transforme cette dernière en acide carbonique et alcool, lequel, en brûlant lentement, sert à la conservation des graines contenues dans l'intérieur du fruit.

Il y a plus, les végétaux les plus simples, les algues, les lichens, les champignons, contiennent pendant tout le cours de leur existence de l'alcool tout formé dont la combustion sert à entretenir la chaleur nécessaire à leur existence. Ainsi les champignons, qui, comme on le savait déjà, dégagent de l'acide carbonique pendant tout le cours de leur vie, contien-

nent dans leurs tissus de l'alcool tout formé, dont la combustion produit une quantité de chaleur capable de les rendre phosphorescents. C'est, du reste, ce que M. Muntz a récemment constaté, et nous empruntons à une note qu'il a insérée dans les *Comptes-rendus de l'Académie des sciences* les observations qu'il a faites à ce sujet. Ce savant observateur a signalé un fait qui vient confirmer la manière de voir que nous venons de développer au sujet de la production de l'alcool dans le règne végétal. Il a vu qu'un champignon, l'*agaricus campestris*, placé dans une atmosphère qui contient de l'oxygène, ne dégage que de l'acide carbonique, tandis que, s'il vient à être introduit dans une atmosphère non comburante, il se dégage à la fois du gaz carbonique et de l'hydrogène. Quelle peut être la cause de cette différence? M. Muntz va nous l'apprendre. C'est que, dans le premier cas, il y a combustion de l'hydrogène, et, par suite, formation d'eau, et que, dans le second cas, cette combustion n'a pu se produire. Mais ce dégagement de gaz ne peut avoir lieu qu'au moyen d'une fermentation qui s'est accomplie dans l'intérieur du végétal. La source de cet hydrogène est dans la mannite contenue dans le champignon, laquelle a besoin, pour pouvoir fermenter, de se transformer en glucose, en laissant dégager de l'hydrogène. C'est, en effet, ce qui se produit, ainsi que l'a fort bien observé M. Muntz, car il a reconnu que des champignons, après avoir séjourné pendant quelque temps dans un milieu non comburant, contiennent dans leurs tissus des quantités notables d'alcool.

Si les champignons qui vivent dans l'air ne donnent pas à l'analyse des quantités appréciables de ce liquide, cela tient à ce que la combustion de l'alcool a lieu à mesure qu'il se produit, car le ferment existe dans les tissus et doit agir de la même manière sur la mannite, soit qu'elle se trouve placée dans un milieu qui contient de l'oxygène, soit qu'elle se trouve à l'abri de ce gaz.

De ces observations nous tirons la conclusion suivante : Toute algue, tout lichen, tout champignon, transforme, dans le but de produire la chaleur nécessaire à son développement, le sucre qu'ils contiennent en alcool et acide carbonique. Quand le cryptogame vit à l'air libre, la combustion a lieu au fur et à mesure de la production du liquide combustible; quand, au contraire, il se trouve placé dans un milieu qui ne contient pas d'oxygène, la combustion de l'alcool ne peut avoir lieu, et on trouve ce liquide engagé dans les tissus. Quand le sucre contenu dans le cryptogame est de la mannite, on constate, dans ce cas, la présence de l'hydrogène parmi les produits de la fermentation; quand, au contraire, ce sucre est du glycose ou du saccharose, ce gaz ne s'y rencontre pas, et l'acide carbonique est le seul fluide élastique qui se dégage pendant la fermentation. En généralisant, nous sommes conduit à conclure que toute graine, tout organe, toute plante qui contient du sucre, doit faire subir à cette substance la fermentation alcoolique pour pouvoir satisfaire aux exigences de quelques-unes des fonctions qui réclament un certain degré de chaleur; et, en outre, le ferment qui se trouve contenu dans leur intérieur, et qui est chargé d'opérer la transformation du sucre, peut également déterminer la fermentation des liquides sucrés avec lesquels on les met en rapport. C'est là ce qui explique pourquoi un grand nombre de végétaux, tels que des algues, des mucors, des porotricum, des palmella, des spores, mêmes de cryptogames, peuvent provoquer dans un liquide sucré la fermentation alcoolique.

De l'ensemble des faits que nous venons de rapporter, il nous semble permis d'en conclure que tout dégagement d'acide carbonique observé dans les êtres vivants, ne provient pas de la combustion directe d'une partie de la substance qui entre dans leur composition, ainsi que l'ont admis Lavoisier et les chimistes qui sont venus après lui, mais qu'il est la conséquence d'une fermentation qui se produit dans l'être organisé, dans le but d'utiliser pour les besoins de l'individu le sucre qui s'est formé dans son organisme. Que c'est à la combustion de l'alcool, qui prend naissance à la suite de cette fermentation, qu'est due la chaleur uécessaire à l'existence des êtres organisés, de telle sorte que jamais une combustion organique ne se produit sans qu'elle ait été précédée d'une fermentation.

Cette interprétation, qui s'appuie sur les faits les plus positifs, présente le grand avantage de permettre de généraliser le mode de production de la chaleur, qui est, en effet, le même dans l'insecte le plus imperceptible, dans la plante la plus rudimentaire et dans l'animal le plus parfait; de plus, elle donne la raison de la prduction incessante de matière sucrée qui a

lieu dans les êtres organisés, matière dont on avait constaté l'existence, mais dont on n'avait pas jusqu'ici indiqué l'emploi.

Nous nous croyons actuellement en droit de penser que la chaleur nécesaire à tous les êtres organisés a la même origine, et, sous ce rapport, le règne végétal présente une similitude complète avec le règne animal; car, dans l'un comme dans l'autre, le combustible nécessaire à l'existence des êtres qui le composent, est engendré par le même procédé, consommé par le même moyen et sert au même usage. Dans l'un et l'autre cas, la combustion qui produit la chaleur est précédée de la fermentation qui engendre le combustible.

En terminant, nous croyons devoir appeler l'attention des physiologistes et des praticiens sur la fermentation alcoolique qui se produit dans l'intérieur des corps organisés; car, comme nous nous proposons de le démontrer par la suite, cette fermentation peut dévier de sa marche naturelle, et donner naissance aux fermentations lactique, butyrique et putride, lesquelles peuvent produire dans l'intérieur de l'organisme des perturbations que l'art du médecin doit s'appliquer à prévenir ou à combattre. Comme d'ailleurs la chaleur est nécessaire à l'existence de l'homme, et qu'une faible variation dans l'intensité de cette chaleur peut apporter les plus grands troubles dans les fonctions organiques, il est du plus grand intérêt pour le médecin de connaître les causes qui peuvent faire varier la température du corps, afin de pouvoir appliquer les remèdes propres à rétablir un équilibre qui tend à se rompre dans une foule de circonstances.

RÉFUTATION DES PRÉJUGÉS DE CERTAINS DEMI-CHIMISTES

A L'ENDROIT DE L'ACIDE SALICYLIQUE.

Par M. H. Kolbe.

Il y a déjà plus d'un an que j'ai étudié, en collaboration avec Thiersch, les propriétés antifermentescibles et antiseptiques de l'acide salicylique. En livrant à la publicité les résultats de ces recherches, je ne me suis pas dissimulé qu'ils trouveraient des contradicteurs. Il y a toujours des personnes qui, soit par principe, soit par habitude, regardent avec méfiance et trouvent moyen de critiquer toutes les nouveautés où se porte l'attention publique. Il y en a d'autres qui, trop indolentes ou trop inexpérimentées pour vérifier elles-mêmes ces découvertes, les rejettent de prime abord parce qu'elles gênent leur indifférence ou dépassent leur portée; il y a des envieux enfin qui cherchent à ravaler le mérite de toutes les découvertes qu'ils n'ont pas faites, mais qu'ils *auraient pu* faire et qui viennent prouver, après coup, que pour l'expérience de Christophe Colomb un œuf de canard eût mieux convenu qu'un vulgaire œuf de poule.

Mauvais critiques aussi les enthousiastes portant aux nues les découvertes qui promettent des succès, surtout quand la première application qu'ils en ont faite a réussi, et déprécient ensuite, au premier échec, l'objet de leurs louanges hyperboliques, sans réfléchir que s'ils ont échoué, c'est à cause de leur maladresse dans l'art de conduire rationnellement des expériences.

C'est à cette dernière catégorie que paraissent appartenir MM. Feser et Friedberger, professeurs à l'École vétérinaire centrale de Munich.

Il y a quelques mois que M. Feser a publié les résultats des essais faits par lui et par M, Friedberger. Ces essais étaient relatifs aux importantes propriétés thérapeutiques de l'acide salicylique. J'en ai fait connaître une partie dans le volume XI de la deuxième série du *Journal für praktiche Chemie*, p. 214 et 215 (1). Je fus heureux d'abord de voir que l'acide salicylique eût affirmé si nettement ses propriétés antiputrides entre les mains de MM. Feser et Friedberger. Je m'étais trop pressé, je le confesse publiquement; j'avais négligé de m'infor-

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, septembre 1875, p. 830.

mer si ces Messieurs savaient expérimenter avec circonspection et sans idées préconçues. Ils ont publié, peu de temps après, la suite de leurs essais sur les effets de l'acide salicylique (1). Ils arrivent à des conclusions tout opposées aux premières, à la suite d'expériences qu'ils ont faites sur des moutons. Ces expériences ne prouvent rien, sinon que ces Messieurs auraient pu expérimenter avec plus d'habileté et de précaution.

Ayant publié (2) le résumé du premier travail de Feser, je crois devoir reproduire les conclusions de la première et de la seconde partie du Mémoire publié en mars et en avril par ces Messieurs. Ils traitent des effets de l'acide salicylique, et comme il peut être intéressant de comparer ces appréciations entre elles, je vais les placer, l'une après l'autre, sous les yeux du lecteur.

Voici quelles étaient les conclusions des essais exécutés en commun par M. le professeur Feser et M. le professeur Friedberger et relatifs aux effets de l'acide salicylique. Ces conclusions ont été publiées par M. Feser dans le premier fascicule de cette année du journal que j'ai cité (3).

Les observations précédentes prouvent suffisamment que l'acide salicylique *libre* est une substance éminemment antiputride, capable de prévenir la putréfaction et même de l'arrêter immédiatement lorsqu'elle est commencée et parvenue à un état avancé. Elle ne se borne pas à faire disparaître les mauvaises odeurs; mais elle agit comme un véritable désinfectant, car elle coagule les matières albuminoïdes nécessaires à la vie des organismes de putréfaction, elle tue les agents qui la produisent et elle en modifie les produits.

Le premier Mémoire publié bientôt après, en mars de la même année, par ces deux Messieurs, se termine (p. 168) par les phrases suivantes :

Le premier fascicule à paraître de ce journal contiendra la seconde partie de nos essais avec leurs résultats. Nous nous bornerons aujourd'hui à dire que l'acide salicylique ne mérite guère d'être employé comme médicament contre une infection putride générale : à petites doses, il ne sert à rien; à grandes doses il est nuisible et n'exerce aucune influence sur l'empoisonnement putride, car elle n'en poursuit pas moins son cours qui n'est pas entravé par la présence de ce produit. Nous avons cru qu'il était de notre devoir de mettre cette sourdine à l'enthousiasme dont l'acide salicylique est aujourd'hui l'objet (4), car les travaux que nous préparons et ceux qui sont déjà publiés mettent à néant les espérances que l'on avait conçues.

Quelques semaines avaient suffi à MM. Feser et Friedberger pour transformer leur ferveur à l'endroit de l'acide salicylique en sentiments tout à fait opposés. Quatre autres semaines leur suffirent pour condamner définitivement cet acide, dans la seconde partie de leur Mémoire publiée le 16 avril. Voici dans quels termes est formulée la sentence :

Dans ces conditions, on ne prendra pas en mal le conseil de n'employer l'acide salicylique qu'à l'intérieur, contre une infection putride générale. A petites doses, il ne sert à rien; à grandes doses il produit des effets très-nuisibles et n'exerce aucune action sur les phénomènes putrides qui se produisent dans le corps.

Nous disons, et le résultat de nos essais nous autorise à nous exprimer ainsi, que la science défend d'administrer l'acide salicylique à l'intérieur contre les affections septicémiques générales.

Il faut donc renoncer aussi à l'espoir de traiter les autres maladies infectieuses par l'acide salicylique. Le vétérinaire de district Zeilinger, de Munich, a constaté que cet acide ne guérit pas l'inflammation de la rate. Il est probable qu'il n'a pas plus d'effet contre d'autres épidémies.

Une série d'expériences mal conçues et mal exécutées, expériences faites sur des moutons empoisonnés avec des liquides putrides ou avec de l'acide salicylique, ayant donné à MM. Feser et Friedberger un résultat défavorable, ils en concluent que la science défend d'administrer l'acide salicylique à l'intérieur, dans les maladies septicémiques, et qu'il faut renoncer à l'espoir de le faire servir à la guérison des maladies.

---

(1) *Archiv für wissenschaftliche und praktische Thierheilkunde*, 1875, fascicules 2, 3 et 4.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XI, p. 214 et 215; et *Moniteur scientifique*, septembre 1875, p. 830.

(3) *Journal für praktische Chemie* [2], t. XI, p. 214 et 215; et *Moniteur scientifique*, septembre 1875, p. 830.

(4) Il n'y a personne qui ait chauffé cet enthousiasme, quelques semaines plus tôt, avec plus d'ardeur que MM. Feser et Friedberger.

Je n'insisterai pas sur cette singulière logique; mais je ferai une autre observation. MM. Feser et Friedberger ne paraissent pas se douter que la manière d'administrer à l'intérieur, dans les cas d'empoisonnement du sang et dans diverses maladies infectieuses, l'acide salicylique, incontestablement doué de propriétés très-antiseptiques, est un de ces problèmes scientifiques subtils dont l'étude exige de la clairvoyance et de la circonspection, et qu'elle ne peut être décidée en quelques semaines par l'empoisonnement inconsidéré de quelques douzaines de moutons.

Ces Messieurs, ce me semble, ne se sont jamais doutés que l'acide salicylique n'est pour rien dans l'insuccès, mais qu'il leur appartient bien de porter la responsabilité de leur échec, car ces essais ont été exécutés comme si les expérimentateurs avaient été forcés de suivre un modèle sans avoir la liberté de penser par eux-mêmes.

A qui veut apprendre comment il ne faut pas faire les essais de chimie physiologique de ce genre et comment il ne faut pas argumenter, je recommande la lecture des Mémoires susdits de Feser et Friedberger.

Je suis loin de plaider en faveur de l'acide salicylique et de vouloir rompre une lance dans un domaine que je n'ai pas exploré moi-même. Je suis prêt à reconnaître l'inefficacité de l'acide salicylique comme antiseptique contre certaines formes de maladies déterminées, lorsque des expériences de chimie physiologique et pathologique conduites par des savants expérimentés, prudents et clairvoyants, lorsque des essais nombreux, modifiés de diverses façons et adaptés aux conditions dans lesquelles ils auront étés exécutés, auront fourni la preuve de cette inefficacité.

Tant qu'il n'en sera pas ainsi, je n'aurai aucun motif de renoncer à l'idée que l'usage interne de l'acide salicylique, corps doué de propriétés antiseptiques éminentes, ne contribue à la guérison d'un grand nombre de maladies. Puissent Messieurs les médecins et les cliniciens ne pas se laisser induire en erreur et ne pas renoncer à expérimenter rationnellement l'acide salicylique en l'administrant comme médicament.

Lorsque Liebig eut lancé dans le monde sa théorie de la nutrition des plantes, il recommanda comme engrais artificiel un mélange de sels inorganiques, composé conformément à ses principes; mais cet engrais, sous sa forme primitive, ne témoigna pas immédiatement de propriétés éminemment actives. Liebig fut assailli de criailleries et ses idées furent vertement critiquées. Ceux qui s'acharnaient le plus violemment contre lui étaient précisément ceux qui, moins au courant de la science, le comprenaient le moins bien.

A peine a-t-on reconnu les propriétés antiseptiques de l'acide salicylique, à peine les médecins ont-ils commencé à étudier s'il pouvait servir de remède contre diverses maladies et dans quelles conditions il pouvait être employé, et voici que déjà des demi-chimistes se font forts de lui contester toute valeur antiseptique, parce que des essais inconsidérément conduits leur ont donné des résultats défavorables.

J'ai particulièrement en vue une œuvre récemment publiée avec ce titre à perte d'haleine : *Acide benzoïque, acide phénique, acide salicylique, acide cinnamique : essais comparés entrepris pour déterminer la valeur de l'acide salicylique comme désinfectant et particulièrement comme poison des champignons et de la levûre, ainsi que pour fonder une théorie de la désinfection, exécutés et décrits pour les médecins, les pharmaciens, les producteurs de vin et de bière et les droguistes;* par le professeur docteur H. Fleck, conseiller royal de la cour de Saxe et directeur du laboratoire central de chimie appliquée à l'hygiène publique à Dresde. Munich, imprimerie de R. Oldenbourg, 1875 (1).

M. Fleck est, comme le lecteur l'apprendra à la lecture de ce titre, président du laboratoire central de chimie pour l'hygiène publique à Dresde. Il semble qu'en cette qualité il se soit cru obligé de vérifier si les essais faits et les résultats acquis par Neubauer, d'une part, par le docteur Meyer et par moi, d'autre part, relativement aux propriétés antifermentescibles de l'acide salicylique, ne prêteraient pas prise à la critique; et surtout, comme

(1) L'auteur a dédié son œuvre à Pettenkofer. Ce dernier sera peu flatté de voir son nom employé à couvrir les produits de l'ignorance et de l'inintelligence en chimie, les œuvres enfantées par l'emphase et la présomption.

il le dit, de rechercher s'il n'existait pas d'autres substances douées de propriétés analogues. Il a dirigé son attention principalement sur l'acide benzoïque.

Nos essais avaient prouvé que l'acide salicylique détruit les effets de la levûre dans les liquides sucrés lorsqu'il existe un certain rapport, déterminé par nous, entre l'acide et la levûre; nos essais avaient prouvé que des quantités relativement faibles d'acide salicylique suffisent pour obtenir ce résultat. Neubauer opérait avec du moût, le docteur Meyer et moi avec des solutions de glucose.

Selon M. Fleck, les conclusions que nous avons tirées de nos essais sont fausses; l'acide salicylique n'est pas un poison pour la levûre; il peut même, dans certaines circonstances, accélérer la fermentation (p. 78); par contre, l'acide benzoïque en entrave puissamment les phénomènes (p. 78); thèse également contraire à nos observations desquelles il résulte que l'action antifermentescible de l'acide benzoïque est bien moins énergique que celle de l'acide salicylique (1).

Au lieu de se demander si ses essais ne sont pas susceptibles d'être interprétés autrement et d'examiner si ces contradictions ne prennent pas leur origine dans des observations défectueuse ou incomplètes de sa part, M. Fleck doute d'autant moins de la confiance à accorder à ses essais et à ses conclusions qu'une hypothèse imaginée par lui aplanit, à ses yeux, toutes les difficultés. Voici cette hypothèse : « Ce n'est point la quantité de levûre ni de sucre, mais c'est la quantité de nourriture de la levûre qui règle l'action de l'acide salicylique (p. 59) et : Pour que l'acide salicylique détruise la fermentation, il faut qu'il se trouve en quantité suffisante pour enchaîner la nourriture azotée de la levûre dans le liquide de fermentation, c'est-à-dire pour affamer la levûre en transformant les albuminates du liquide fermentescible en produits dont la levûre ne peut se nourrir (p. 50).

Les chimistes qui prendront connaissance de cette singulière conceptiou se demanderont quel est cet homme (car M. Fleck est totalement inconnu dans le monde de la chimie), et s'il possède les capacités, l'expérience chimique, en un mot, les titres nécessaires pour fonder une théorie de la désinfection, comme il l'annonce dans sa brochure, et pour déprécier la valeur de l'acide salicylique comme désinfectant, à l'encontre des observations de chimistes expérimentés.

M. Fleck a répondu lui-même dans l'œuvre dont il s'agit; il a témoigné du degré de son instruction chimique et de la logique de son esprit par les phrases suivantes, qu'il a écrites pour initier le lecteur à ses idées.

Après avoir avancé que la facilité avec laquelle s'opère la synthèse de l'acide salicylique, au moyen du phénol et de l'acide carbonique, et sa propriété de se décomposer en ces deux corps sous l'influence de la chaleur, m'ont conduit à supposer qu'il entraverait les phénomènes de fermentation et de putréfaction à la manière de l'acide phénique, en un mot qu'il produirait des effets antiseptiques, M. Fleck continue :

En effet, d'après la formule atomistique :

$$\underbrace{C^{12}H^{6}O^{2} + C^{2}O^{4} = C^{14}H^{6}O^{6}}_{\text{(Valeurs atomiques de Berzélius.)}}$$

L'acide salicylique est produit par l'addition de l'acide phénique et de l'acide carbonique, et contient 62.66 pour 100 de cette première combinaison.

Par conséquent, si l'on considère l'acide carbonique entrant dans la composition de l'acide salicylique comme indifférent au point de vue de la désinfection, la valeur effective de l'acide salicylique serait égale à 62 centièmes et $^{2}/_{3}$ de centièmes de la valeur effective de l'acide phénique.

Les deux formules atomistiques ci-dessous additionnées ensemble constituent la formule de l'acide benzoïque qui peut, dans certaines circonstances, se décomposer en benzine (hydrure de phényle) et en acide

(1) *Journal für praktische Chemie* (2) t. XI, p. 16. Voir aussi t. XII, p. 149 et 150 ; et *Moniteur scientifique*, mars 1875, p. 233, et octobre, p. 941.

carbonique, ou en acide phénique et en oxyde de carbone (1) et qui, par conséquent, peut être considéré comme formé de ces deux combinaisons :

$$C^{12}H^{6}O^{2} + C^{2}O^{2} = C^{14}H^{6}O^{4}$$

(Valeurs atomiques de Berzélius.)

L'acide benzoïque contient donc 83.93 centièmes d'acide phénique, c'est-à-dire 21 centièmes de plus que l'acide salicylique. Il y avait donc lieu de penser qu'en raison de cet excès d'acide phénique, la valeur effective de l'acide benzoïque comme antiseptique serait supérieure et que tout au moins elle ne serait pas inférieure à celle de l'acide salicylique (2).

Telle est la NOUVELLE THÉORIE DE LA DÉSINFECTION DE M. FLECK.

Beaucoup de lecteurs penseront qu'avec une éducation chimique si peu avancée, M. Fleck n'est pas un adversaire digne de moi et qu'il n'y a pas lieu de le réfuter, ni même de prendre note du produit qu'il a élaboré. Je partage moi-même cette opinion, et c'est pour ce motif que je veux ignorer le ton peu convenable que M. Fleck affecte à plusieurs reprises dans son Mémoire. Si je soumets ce travail à une critique, c'est uniquement parce que le sujet m'intéresse.

Toutes les personnes qui lisent ce Mémoire ne savent pas en apprécier l'inanité, et beaucoup de lecteurs peuvent être d'autant plus portés à ajouter foi aux assertions de l'auteur, qu'elles sont fondées sur des essais apparemment exacts et qu'elles sont proclamées avec une grande assurance. D'autres, ne connaissant pas M. Fleck et ne sachant rien de lui, sinon qu'il est, ainsi que l'indique le titre de son Mémoire, conseiller de la cour royale de Saxe et président du laboratoire central de chimie appliquée à l'hygiène publique, penseront qu'un homme placé à un poste auquel est attaché tant de responsabilité doit juger sainement des questions qu'il traite dans son travail; il leur est difficile de croire qu'on puisse occuper une pareille position sans savoir autre chose que faire des analyses et des essais et sans posséder une éducation chimique générale qui permette d'exécuter de véritables recherches chimiques.

Il faut penser aux personnes qui ne peuvent pas juger le talent de M. Fleck, et qui le prenant pour un expérimentateur digne de confiance, pourraient se laisser induire en erreur par ses indications et renoncer à faire des essais sur les propriétés antiseptiques de l'acide salicylique et leurs applications, ce qui serait regrettable dans l'intérêt général. C'est là précisément ce qui m'engage à faire de ce Mémoire une critique approfondie et une réfutation expérimentale.

Si M. Fleck, au cours de ses essais relatifs à l'action de l'acide salicylique sur la levûre dans les liquides en fermentation, a obtenu des résultats opposés à ceux qui avaient été constatés par Neubauer, ainsi que par le docteur Meyer et par moi, c'est que M. Fleck a pris le guillage de bière pour objet de ses recherches, tandis que nous avions pris pour nos essais, Neubauer

(1) M. Fleck, qui n'a encore rien publié relativement à cette intéressante découverte, rendrait service aux chimistes s'il voulait bien leur apprendre, sans retard, comment il est parvenu à dédoubler l'acide benzoïque en acide phénique et en oxyde de carbone!

(2) Mon garçon de laboratoire a étudié l'œuvre de M. Fleck et ne veut plus croire aux propriétés antiseptiques de l'acide salicylique, mais il sait que le charbon de terre, soumis à la distillation sèche, fournit, en même temps que de l'oxyde de carbone, des quantités considérables d'acide phénique. Il pense, en suivant l'ordre d'idées dont M. Fleck lui a donné l'exemple, que la poudre de houille, administrée à l'intérieur, sera préférable à l'acide salicylique pour combattre la diphtérie et autres maladies analogues, et que l'on obtiendra des résultats incomparables dans le traitement de la diphtérie, en touchant les parties malades avec du charbon de terre.

Sa confiance dans l'exactitude des théories de M. Fleck, conseiller de la Cour, a diminu lorsqu'en vérifiant les calculs de ce dernier, il a trouvé que l'acide salicylique ne contient pas 62.66 centièmes d'acide phénique, comme l'assure M. Fleck, mais 68.1 centièmes, que l'acide benzoïque ne contient pas 83.93 centièmes d'acide phénique, comme l'annonce M. Fleck, mais 77.0 centièmes, et qu'enfin l'acide benzoïque ne contient pas 21 centièmes d'acide phénique de plus que l'acide salicylique, mais seulement 9 centièmes.

Il n'y avait donc qu'un pas à faire pour appliquer l'acide benzoïque dans tous les cas pour lesquels on a, dans ces derniers temps, recommandé l'usage de l'acide phénique ou même dans lesquels on l'a employé. Ces considérations légitimaient les essais suivants...

du moût et le docteur Meyer et moi une solution de sucre de raisin ; c'est ainsi que M. Fleck a observé superficiellement et s'est contenté de percevoir et d'enregistrer les phénomènes.

Le guillage de bière contient, indépendamment du sucre, beaucoup d'autres matières, albumine, dextrine, phosphates et autres sels qui font défaut dans la solution de glucose pure et dont le moût ne contient qu'une très-petite quantité,

Ces éléments du guillage qui accompagnent le sucre et que Fleck appelle la nourriture de la levûre, ont induit M. Fleck en erreur et l'ont conduit à de faussses conclusions.

Dès le premier essai que nous avons exécuté, en répétant les expériences de Fleck (voir le Mémoire suivant), nous avons remarqué que le guillage de bière dissout l'acide salicylique pulvérulent à froid avec rapidité et en quantité bien plus considérable que ne le fait l'eau ou le glucose en dissolution pure.

Le second essai nous a appris que l'acide benzoïque ne se dissout pas dans le guillage de bière en plus grande abondance que dans l'eau et dans la solution de glucose.

Nous en avons conclu que l'acide salicylique trouve dans le guillage de bière des matières avec lesquelles il se combine chimiquement, et que, par suite, après addition de levûre, il n'en empêche pas plus la fermentation que les salicylates eux-mêmes.

Notre troisième essai a confirmé cette hypothèse. Nous nous sommes dit que si l'acide salicylique introduit dans le guillage de bière après addition de levûre n'empêche pas la fermentation, et si la cause de cette inertie provient de l'état de combinaison chimique dans lequel se trouve l'acide salicylique, la fermentation s'arrêterait immédiatement, si l'on ajoutait à ce liquide une certaine quantité d'un acide inorganique plus fort, incapable d'arrêter lui-même la fermentation, mais apte à mettre en liberté l'acide salicylique ; nous avons pensé aussi qu'un guillage de bière mélangé de prime-abord avec de l'acide salicylique et de petites quantités d'acide chlorhydrique ne pourrait plus être mis en fermentation par la levûre.

Ces derniers essais, modifiés de plusieurs manières, ont tous suivi le cours que nous avions prévu, d'après le résultat des deux premiers.

Si l'acide salicylique, dans le guillage de bière, ne refoule pas la fermentation, mais si l'acide benzoïque produit jusqu'à un certain point cet effet, c'est tout simplement parce que le premier de ces deux acides se combine chimiquement avec les matières contenues dans le guillage, et perd ainsi son activité jusqu'à ce qu'il soit mis en liberté par des acides plus forts, tandis que ces mêmes matières se combinent beaucoup moins avec l'acide benzoïque.

Nous avons ensuite répété les essais faits précédemment avec un succès incontestable, en tenant compte des observations faites dans la même direction par Fleck. Nous nous proposions de décider définitivement si l'acide salicylique tue la levûre, c'est-à-dire s'il en détruit à tout jamais les effets, ou bien si Neubauer et moi nous nous étions trompés. Le résultat fut le même que celui des premiers essais. *La levûre est tuée par l'acide salicylique, les observations et les conclusions de Fleck sont fausses, parce que ses essais ont été disposés de manière à donner, non pas le résultat exact, mais le résultat qu'il attendait.* (Voir le Mémoire suivant.)

Fleck a proposé, comme seconde théorie de la désinfection, et s'imagine avoir démontré avec toute certitude, comme il le dit, p. 50 de son Mémoire, l'idée que l'acide salicyque ne détruit la fermentation qu'à la condition de se trouver en quantité suffisante dans le liquide fermentescible pour y enchaîner les matières azotées, c'est-à-dire pour faire mourir la levûre de faim, ou à la condition de transformer les albuminates en substances incapables de servir à la nourriture de la levûre. Il croit que l'acide salicylique n'empêche pas la fermentation tant que la levûre trouve encore des matières nutritives inaltérées. (Voir p. 30 du Mémoire.)

Cette théorie est une pure fiction, elle n'est pas démontrée, elle est fausse. Tant que l'acide salicylique trouve dans le liquide fermentescible (guillage de bière) des matières avec lesquelles il se combine chimiquement, il n'entrave *pas* la fermentation, par contre, il la détruit lors même qu'il se trouve en petite quantité dans ce liquide, pourvu qu'on *l'empêche* de se combiner avec la nourriture azotée de la levûre inaltérée (comme s'exprime M. Fleck), c'est-à-dire avec les matières contenues dans le liquide fermentescible.

Ce ne sont pas 8 grammes d'acide salicylique qui sont nécessaires par litre de levûre pour prévenir les phénomènes de fermentation qui seraient produits par de petites quantités de levûre. Ce calcul de M. Fleck n'est pas exact. Il suffit de moins de 1 seizième de cette quan-

tité d'acide salicylique, pourvu que par une addition convenable d'acide chlorhydrique ou de sulfate acide de potasse on empêche l'acide salicylique de se combiner chimiquement avec les matières contenues dans le liquide fermentescible. Du reste, l'acide chlorhydrique ou le sulfate acide à employer pour prévenir cette combinaison ne s'élève pas à un poids considérable.

La fermentation apparaît et se continue longtemps quand on mélange 1 litre de guillage de bière avec 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 30 pour 100, et 10 grammes de levûre de bière fraîche, ou quand on la mélange avec moitié d'acide chlorhydrique et $0^{gr}.5$ d'acide benzoïque et qu'on ajoute ensuite 10 grammes de levûre de bière. Ce fait prouve, selon Fleck, qu'il y a encore de la nourriture de levûre inaltérée; par contre, il n'y a pas de fermentation quand, dans ce dernier essai, on remplace l'acide benzoïque par $0^{gr}.5$ d'acide salicylique. Enfin 10 grammes de levûre de bière fraîche mettent en fermentation active et persistante une solution pure de glucose, ne contenant rien de la matière nutritive de Fleck. Ce fait prouve suffisamment que l'absence des matières alimentaires de la levûre empêche, non pas la fermentation, mais, comme on le sait, la multiplication de la levûre.

Non moins erronée cette autre assertion de M. Fleck : pour arrêter l'action de la levûre dans des liquides fermentescibles, il suffirait d'une quantité d'acide benzoïque égale au quart de la quantité d'acide salicylique nécessaire pour produire cet effet. C'est presque le contraire qui est vrai. Selon Fleck, il faut 2 grammes d'acide benzoïque pour arrêter la fermentation dans 1 litre de guillage de bière, 2 grammes de cet acide qui se combine avec les éléments du guillage de bière, en moins grande quantité que l'acide salicylique. D'après nos essais, $1^{gr}.5$ d'acide benzoïque suffisent pour détruire l'effet de 10 grammes de levûre de bière; mais $0^{gr}.5$ d'acide salicylique exercent la même action sur la levûre lorsqu'ils sont mis en liberté par un acide plus fort. L'acide salicylique possède donc un pouvoir antifermentescible beaucoup plus fort que celui de l'acide benzoïque, ce qui coïncide avec le résultat des observations communiquées dans notre dernier Mémoire, lorsque celles de Fleck n'étaient pas encore connues. C'est donc le contraire de ce qu'affirme M. Fleck.

Ainsi se réduisent également à néant les autres conclusions que M. Fleck déduit de ses observations superficielles. Telle une vapeur qui s'évanouit.

L'emphase avec laquelle Fleck proclame ses assertions et le manque de réflexion et de jugement que trahissent ses conclusions percent en plusieurs endroits de son Mémoire, entre autres p. 29 et 30.

On a proposé, dans un journal spécial d'œnologie, d'employer l'acide salicylique pour amener les vins à terminer leur arrière-fermentation pour les en préserver, pour leur permettre d'être expédiés sans subir d'altérations dans les pays tropicaux, pour garantir les tonneaux contre les moisissures. Ce conseil était basé sur les résultats des recherches de Neubauer, relatives à l'action antifermentescible de l'acide salicylique et publiées dans le *Journal für praktische Chemie*, t. XI, p. 1 et 354, et *Moniteur scientifique*, mars 1875, p. 241, et septembre, p. 820.

Au lieu de faire des essais dans cette direction et d'en attendre le résultat, et sans réfléchir que le vin et le guillage de bière sont choses toutes différentes, M. Fleck n'hésite pas à appliquer aux vins les faux résultats de ses essais superficiels sur l'action antifermentescible de l'acide salicylique dans le guillage de bière, et avec une assurance imperturbable, il achève l'auteur de cet article en lui assénant cette conclusion (p. 30) :

Si l'auteur de ces essais avait commencé par faire des essais rationnels avec l'acide salicylique, il aurait trouvé que l'acide salicylique n'arrête pas la fermentation tant qu'il reste de la nourriture de levûre inaltérée en sa présence; il ne lui serait pas échappé que l'acide salicylique, employé pour conserver le vin blanc, lui communique des changements de couleur inattendus, quand ce vin contient même de faibles traces de combinaisons de fer; enfin il aurait observé que l'acide salicylique ne combat pas, dans toutes les circonstances, la formation des moisissures.

Je prie l'auteur de cet article (je ne le connais pas) de me permettre de faire à ces accusations de M. Fleck la réponse qu'elles méritent :

« Si M. Fleck avait commencé par faire des essais rationnels avec l'acide salicylique, il

« aurait trouvé que l'acide salicylique employé à très-petite dose empêche la fermentation « quand il se trouve à l'état libre dans le liquide fermentescible; il aurait trouvé que le vin « contient très-peu de cette prétendue nourriture de levûre dont le guillage de bière ren- « ferme des quantités considérables et à laquelle M. Fleck fait jouer un si grand rôle qu'elle « lui sert à fonder une nouvelle théorie de la fermentation et de la désinfection; il ne lui « serait pas échappé non plus que l'acide salicylique, employé pour conserver le vin blanc, « n'en modifie pas la couleur, même quand on ajoute à 1 litre de vin $0^{gr}.3$ d'acide salicy- « lique, et enfin il n'aurait pas dit quelque chose de superflu en avançant cette proposition « que l'acide salicylique ne combat pas, dans toutes les circonstances, la prédisposition à la « formation des moisissures.

M. Fleck termine son œuvre par douze conclusions (p. 78-80) qui témoignent de l'aplomb inouï avec lequel il juge ou même il ignore les observations des autres et spécialement celles de Neubauer.

Sans avoir lui-même fait d'essais sur l'emploi de l'acide salicylique dans l'œnologie pratique, ni pour la conservation de la bière, il *éreinte*, par la conclusion X, Neubauer qui, se fondant sur son beau travail relatif à l'action antifermentescible de l'acide salicylique, a exprimé la conviction que cet acide trouverait bientôt son emploi dans l'industrie du vin : « En tout cas, dit Fleck, l'acide salicylique n'est pas propre à jouer un rôle prédominant dans l'industrie du vin ou dans la fabrication de la bière. Le soufre et les sulfites sont des agents de désinfection dont l'action est bien plus efficace. »

La proposition finale est encore plus tranchante et plus dogmatique : « Ces conclusions ne sont nullement ébranlées par le second Mémoire de C. Neubauer, paru pendant l'impression de cette brochure et exposant des essais de fermentation, en présence de l'acide salicylique.

La conclusion IX témoigne encore, d'une manière plus honteuse pour M. Fleck, de son manque de logique et de la légèreté de son mode d'argumentation. Du jus de viande additionné d'acide salicylique ayant commencé, le sixième jour, à se recouvrir de moisissures et au bout de trois semaines à devenir alcalins : voilà pour lui une experience suffisante pour l'autoriser à prononcer le jugement suivant : « Il n'y a pas lieu d'appliquer l'acide salicylique à la conservation des liquides facilement putrescibles, parce que, s'il est capable de retarder la fermentation, il est impuissant à l'empêcher; il en résulte que l'acide salicylique ne peut pas être employé pour conserver la viande. »

J'ai fait, moi aussi, en commun avec le docteur Meyer, des essais sur la possibilité d'employer l'acide salicylique pour la conservation de la viande, mais je ne me suis pas borné à *une seule* expérience, j'ai fait des douzaines d'essais, variés de diverses manières; les résultats qu'ils ont donnés se présentaient de mieux en mieux, mais ils n'étaient pas encore tout à fait satisfaisants; cependant, au lieu de conclure à la légère, de ces résultats défavorables, que l'acide salicylique ne pouvait pas servir à cet usage, nous avons tiré parti des observations que nous avions rassemblées et recherché les causes d'insuccès, puis modifiant de maintes façons le traitement de la viande par l'acide salicylique, nous sommes enfin parvenu au résultat favorable que voici : un morceau de bœuf, préparé le 25 juin, avec de l'acide salicylique, maintenu dans une chambre très-chaude, située au sud; le 13 juillet, 18 jours plus tard, par conséquent, ce morceau de bœuf n'avait pas la moindre odeur étrangère, il ne présentait pas trace de moisissure; soumis à la cuisson il donne un bouillon très-fort et agréablement sapide; la graisse qu'il renfermait avait même aussi bon goût que la viande de bœuf fraîche. Nous répétons maintenant ces essais sur une grande échelle. S'ils donnent, après un temps d'essai encore plus long, le même résultat favorable, nous publierons le procédé.

Je ne peux pas terminer cette critique des procédés d'écolier usités par M. Fleck, sans faire observer que j'y ai trouvé deux propositions auxquelles j'acquiesce complétement; elles se trouvent dans les conclusions XI et XII, p. 80, où M. Fleck émet l'idée raisonnable que l'on n'est pas autorisé à recommander l'acide salicylique comme un agent de désinfection universel, et que ces recommandations doivent être acceptées avec prudence lorsqu'elles ne sont pas appuyées sur les résultats de recherches exécutées scientifiquement.

Leipzig, 20 juillet 1875.

DES EFFETS ANTISEPTIQUES DE L'ACIDE SALICYLIQUE
ET DE L'ACIDE BENZOIQUE

Introduits dans le guillage de bière (Bierwürze) (1) et dans l'urine.

Par MM. Ernest von Meyer et H. Kolbe.

Les dernières recherches que nous avons publiées dans le *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XII et *Mon. scient.* 8 sept. 1873, étaient déjà en cours d'impression, quand nous avons reçu la brochure de M. Fleck, conseiller de la Cour, traitant de l'acide benzoïque, de l'acide phénique, de l'acide salicylique, etc. (Voir le Mémoire précédent.)

Les essais sur l'action antifermentescible de l'acide salicylique (2) nous avaient conduit à des résultats tout opposés à ceux auxquels est parvenu M. Fleck. Ce dernier ayant négligé ou ayant jugé inutile de rechercher les causes de cette contradiction, nous nous sommes imposé cette tâche.

Pour obtenir une réponse précise et digne de crédit à une question qui doit être élucidée expérimentalement, il faut choisir pour base d'opérations des conditions aussi simples que possible. C'est pour ce motif que, jusqu'à ce jour, nous avons toujours fait nos essais avec des solutions de sucre pures et avec de la levûre de bière fraîche.

M. Fleck a procédé autrement. Il a opéré avec du guillage de bière qui contient avec le sucre beaucoup d'autres substances, et il a pris, comme ferment, de la levûre de presse, qui contient également des substances hétérogènes et qui produit la fermentation beaucoup plus lentement que la levûre fraîche.

Pour nous orienter dans cette question et étudier la manière dont se comportent l'acide salicylique et l'acide benzoïque en présence de guillage de bière mélangé de levûre, nous avons commencé par faire les essais suivants :

1er Essai. — Nous avons dissous dans 1000 centimètres cubes de guillage 0gr.5 d'acide salicylique ; nous avons ajouté 10 grammes de levûre de bière fraîche. Au bout d'une heure, à une température de 35 degrés, a commencé une fermentation vive et persistante.

2e Essai. — 1000 centimètres cubes de levûre, mélangés avec 0gr.5 d'acide benzoïque et 10 grammes de levûre de bière fraîche, sont entrés également en pleine fermentation.

3e Essai. — *Liquide d'épreuve.*
- 1000 centimètres cubes de guillage.
- 0gr.5 d'acide salicylique.
- 1 gramme de levûre de presse (3).

Le mélange était, au bout de quelques heures, en vive fermentation.

4e Essai. — *Liquide d'épreuve.*
- 1000 centimètres cubes de guillage.
- 0gr.5 d'acide benzoïque.
- 1 gramme de levûre de presse.

Pendant quarante-huit heures, il ne s'est pas produit de fermentation apparente ; cependant, dès le deuxième jour, il s'est formé des champignons dont le nombre s'est rapidement augmenté.

5e Essai. — *Liquide d'épreuve.*
- 1000 centimètres cubes de guillage.
- 0gr.5 d'acide benzoïque.
- 2 grammes de levûre de presse.

---

(1) C'est le moût de bière avant la fermentation et le houblonnage.

(2) *Journal für praktische Chemie* [2], t. X, p. 108 et 11, 9 et suiv.

(3) La levûre de presse provenait, comme celle dont s'était servi M. Fleck, de la fabrique de Bramsch ; le guillage de bière et la levûre de bière de la brasserie de la Société de Leipzig.

Au bout de quelques heures a commencé une fermentation faible, mais évidente (1); le second jour, des champignons se sont formés comme dans le 4e essai.

Ces cinq essais nous ont appris que l'acide salicylique, dans le guillage de bière, agit tout autrement sur la levûre que dans une solution de sucre de raisin.

Tandis que 0gr.5 d'acide salicylique peuvent contre-balancer l'effet de près de 15 grammes de levûre de bière dans 1000 centimètres cubes de solution de sucre, cette même quantité d'acide salicylique ne peut pas même maîtriser 10 grammes de levûre de bière dans 1000 centimètres cubes de guillage. — De ces essais il résulte, en outre, que si 0gr.5 d'acide benzoïque empêchent la fermentation produite dans le guillage de bière, par 1 gramme de levûre de presse, 0gr.5 d'acide salicylique n'ont pas le même pouvoir et que, par conséquent, l'acide benzoïque dans le guillage de bière empêche la fermentation plus énergiquement que ne le fait l'acide salicylique; tandis que, d'après nos expériences, dans une solution de sucre de raisin, l'acide benzoïque agit beaucoup moins sur la levûre que l'acide salicylique.

Nous avons trouvé facilement et presque à notre 1er essai la clef de l'explication de cette contradiction apparente. Comme nous malaxions 0gr.5 de poudre d'acide salicylique dans 1000 centimètres cubes de guillage à la température ordinaire, nous avons été surpris de voir combien l'acide salicylique s'y dissolvait plus rapidement et plus facilement que dans la solution de sucre de raisin ou dans l'eau.

Pensant que l'acide benzoïque serait absorbé aussi facilement par le guillage, nous avons répété l'essai avec ce dernier; mais nous avons vu immédiatement qu'il s'y dissolvait beaucoup plus lentement que l'acide salicylique. L'essai suivant a constaté ce fait.

1 gramme d'acide salicylique pulvérulent, qui exige pour se dissoudre 300 grammes d'eau à la température ordinaire, s'est dissous presque complétement à une température modérée dans 100 centimètres cubes de guillage de bière; il s'est dissous complétement quand on a chauffé plus fort, en donnant naissance à un précipité floconneux, amorphe, qui s'est augmenté par le refroidissement. Tout l'acide salicylique est resté dissous après le refroidissement.

Pour dissoudre 1 gramme d'acide benzoïque dans 100 centimètres cubes de guillage de bière, il a fallu chauffer presque jusqu'à l'ébullition. Il s'est précipité aussi une substance floconneuse analogue, mais en quantité beaucoup plus faible. Des quantités considérables d'acide benzoïque ont cristallisé après le refroidissement. Le guillage de bière peut donc retenir beaucoup plus d'acide salicylique que d'acide benzoïque. — Nous avons fait suivre ces essais des déterminations quantitatives que nous rapportons ici.

Des solutions préparées à chaud, de poids égaux d'acide salicylique et d'acide benzoïque dans des quantités de guillage de bière égales entre elles, ont été, après le refroidissement, agitées à plusieurs reprises avec de l'éther exempt d'alcool et jusqu'à ce que cet éther n'absorbât plus que des traces de ces acides. Les solutions éthérées ont été filtrées et ont passé claires à travers le filtre, la plus grande partie de l'éther a été distillée, et les résidus ont été desséchés d'abord par évaporation de l'éther, à la température ordinaire, puis à 50-60 degrés et pesés.

Pour déterminer les poids d'acide salicylique et d'acide benzoïque retenus par les deux quantités de guillage, agitées avec de l'éther, ces dernières ont été mélangées avec de l'acide chlorhydrique, puis agitées de nouveau avec de l'éther, et les deux sels qui y étaient dissous ont été dosés comme précédemment. Ces essais ont donné les résultats suivants :

6e Essai. — Dans 250 centimètres cubes, nous avons dissous 2gr.5 d'acide salicylique.

Après avoir agité cinq fois avec de l'éther (dont le volume était chaque fois la moitié de celui du liquide), nous avons constaté que le poids de l'acide salicylique ainsi extrait était égal à 2gr.230. Cet acide présentait une faible coloration jaunâtre et contenait encore de pe-

---

(1) Il est difficile de comparer la valeur effective de la levûre de presse et celle de la levûre de bière fraîche. Cependant, les essais 2 et 5 permettent de conclure que 2 grammes de levûre de presse solide agissent à peu près aussi énergiquement, mais pas tout à fait autant que 10 grammes de levûre de bière liquide.

tites quantités de substances étrangères. Il faut remarquer à ce propos que l'éther extrait l'acide salicylique du guillage beaucoup plus difficilement que de l'eau pure. Une partie de cet acide est donc enchaînée solidement dans ce liquide, une autre partie n'y est maintenue que faiblement, et la combinaison où elle est engagée est décomposée peu à peu par des traitements répétés à l'éther.

La quantité d'acide salicylique qu'il n'a pas été possible d'extraire du guillage par l'éther, mais qui a été rapidement absorbée par ce dernier, après addition de 12 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 30 pour 100, était de 0gr.180. La somme des deux quantités d'acide salicylique extraites par l'éther est donc égale à 2gr.230 + 0gr.180 = 2gr.410. On avait employé 2gr.5 d'acide salicylique. On en a donc perdu 0gr.09.

Cette différence doit être attribuée en partie aux pertes inévitables dans ces opérations. Nous nous sommes assurés que l'éther provenant de la distillation des solutions d'acide salicylique contenait un peu de cet acide, ce qui s'explique facilement en raison de sa volatilité. Peut-être aussi reste-t-il un peu d'acide salicylique qui n'est pas mis en liberté par l'acide chlorhydrique.

Comme, d'après cet essai, 250 centimètres cubes de guillage retiennent en combinaison 0gr.18 d'acide salicylique, 1000 centimètres cubes de guillage en retiendront quatre fois autant, c'est-à-dire 0gr.72. Après avoir précédemment exposé que, seul, l'acide salicylique libre peut arrêter la fermentation des solutions de sucre par la levûre, mais que l'acide salicylique en combinaison chimique ne produit pas cet effet, on n'étonnera personne en disant que 0gr.5 d'acide salicylique, mélangés à 1000 centimètres cubes de guillage, n'influent pas sur la fermentation, que même 0gr.75 l'entravent à peine ; mais que l'acide salicylique ajouté au delà de cette limite arrêtera ce phénomène, ce qui est confirmé par le 10e essai.

7e Essai. — Dans 250 centimètres cubes de guillage, nous avons dissous 0gr.5 d'acide benzoïque.

Cette solution, traitée par l'éther, comme il a été indiqué, lui a abandonné 2gr.497 d'acide benzoïque coloré en jaune et contenant également de petites quantités de matières étrangères. La quantité d'acide benzoïque qui a été ensuite extraite par l'éther, après addition de 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 30 pour 100, était de 0gr.071. On a donc trouvé un excès de 0gr.068 d'acide benzoïque.

Si les deux essais 6 et 7 ne donnent pas de résultats tout à fait exacts, ils prouvent cependant que le guillage de bière peut retenir en combinaison beaucoup plus d'acide salicylique que d'acide benzoïque, à peu près trois fois autant de l'un que de l'autre, 0millième.72 du premier et 0millième.284 du second.

Nous n'avons pas eu le temps de rechercher jusqu'à présent quelles sont, parmi les matières contenues dans le guillage, celles qui se combinent chimiquement avec les quantités déterminées plus haut d'acide salicylique et d'acide benzoïque ; nous pouvions nous contenter provisoirement d'avoir constaté que le guillage contient des substances avec lesquelles se combinent ces acides. Cependant, comme on peut admettre que cette combinaison chimique est due, au moins en partie, aux phosphates qui se trouvent dans le guillage, nous avons fait encore quelques essais destinés à nous expliquer en quelles proportions le phosphate de soude ordinaire peut se combiner, d'une part, avec l'acide salicylique, et, d'autre part, avec l'acide benzoïque.

8e Essai. — Nous avons dissous dans 250 centimètres cubes d'eau 8 grammes de phosphate de soude $\left.\begin{matrix}Na^2\\H\end{matrix}\right\}PhO^4 + 12H^2O$, puis nous avons dissous à chaud 3gr 1 d'acide salicylique, et, après le refroidissement, nous avons agité à plusieurs reprises avec de l'éther. L'acide salicylique ainsi extrait pesait 1gr.116. Par conséquent, le phosphate de soude retenait en combinaison 1gr.984 d'acide salicylique. Nous en avons extrait, en effet, 2gr.013 par l'éther, après avoir ajouté 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 30 pour 100 et après avoir agité deux fois. La différence, c'est-à-dire l'excès trouvé est de 0gr.029. — 3 molécules

de phosphate de soude se combinent donc chimiquement avec 2 molécules d'acide salicylique, à peu près.

N'oublions pas de rapporter ici une observation intéressante. Il a suffi d'agiter deux fois avec de l'éther pour épuiser la solution de phosphate de soude contenant de l'acide salicylique, après l'avoir additionnée d'acide chlorhydrique ; mais, avant cette addition, on pouvait agiter dix fois avec des quantités d'éther toujours nouvelles et recommencer encore la même opération, on retrouvait toujours de petites quantités d'acide salicylique. — Ainsi la solution aqueuse de phosphate de soude retient, comme le guillage de bière, outre la partie d'acide salicylique solidement engagée en combinaison chimique, une autre petite partie plus mobile qui est lentement désagrégée par le traitement à l'éther.

9e Essai. — Nous avons dissous dans 250 centimètres cubes d'eau 8 grammes de phosphate de soude et la quantité d'acide benzoïque équivalente, c'est-à-dire 2gr.7. L'acide benzoïque s'est dissous plus difficilement que l'acide salicylique ; il a été nécessaire de chauffer longtemps pour opérer cette dissolution. Le liquide refroidi, agité dix fois avec de nouvelles quantités d'éther, a abandonné à ce dissolvant 1gr.481 d'acide benzoïque. Par conséquent, la solution de phosphate de soude en retenait encore 1gr.219. Nous en avons retrouvé, après avoir ajouté de l'acide chlorhydrique et agité avec de l'éther, 1gr.184. Il en manquait donc 0gr.035.

1 molécule de phosphate de soude, qui se combine avec à peu près $^2/_3$ de molécule d'acide salicylique, ne peut donc retenir qu'une quantité beaucoup plus faible d'acide benzoïque, c'est-à-dire moins de $^1/_2$ molécule. Les expériences faites avec la levûre de bière (6e et 7e essais) sont parfaitement d'accord avec ces résultats.

Il est intéressant de rechercher en outre si l'acide oxybenzoïque et l'acide paraoxybenzoïque, qui sont isomères avec l'acide salicylique, sont absorbés par le phosphate de soude en quantité aussi considérable que le phosphate de soude lui-même ; quelles sont les combinaisons qui se produisent dans ces circonstances et pour quelle raison l'acide benzoïque, dont l'affinité est à peine inférieure à celle de l'acide salicylique, est retenu par le phosphate de soude en quantité plus considérable que ce dernier.

Il faudra aussi décider par des essais spéciaux si, dans le guillage de bière, ce sont seulement les phosphates qui sont combinés avec l'acide salicylique et à un moindre degré avec l'acide benzoïque, ou bien si, parmi les matières associées aux phosphates dans le guillage, il y en a d'autres qui partagent avec eux cette propriété.

Le 6e essai ayant prouvé que 1000 centimètres cubes de guillage de bière peuvent maintenir environ 0gr.72 d'acide salicylique en combinaison chimique, et, partant, les dépouiller de leurs propriétés antifermentescibles vis-à-vis de la levûre de bière, nous avons cru pouvoir admettre qu'un excès d'acide salicylique ajouté à ces 0gr.72 dans le guillage de bière agirait sur la fermentation, comme dans une solution de sucre de raisin exempte d'autre mélange.

10e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 1000 centimètres cubes de guillage. 1 gramme d'acide salicylique. 10 grammes de levûre de bière.

Si l'on retranche du poids d'acide salicylique employé à cet essai 0gr.72 d'acide salicylique rendus inactifs par les éléments de 1000 centimètres cubes de guillage, il reste 0gr.28 d'acide salicylique en état d'agir librement. Ce qui réagit réellement et activement dans ce mélange, ce sont donc : 1000 centimètres cubes de guillage, 0gr.28 d'acide salicylique et 10 grammes de levûre de bière.

Or, d'après nos précédents essais (voir *Journal für praktische Chemie* [2], t. XII, p. 194), 0gr.4 d'acide salicylique dans 100 centimètres cubes de solution de sucre de raisin ne peuvent pas contre-balancer complétement l'effet de 5 grammes de levûre de bière. Il faut donc s'attendre à ce que les 0gr.28 d'acide salicylique, agissant dans le mélange précédent (quantité qui, calculée d'après le 6e essai, a été en tout cas trouvée un peu trop faible), ne suspendront pas l'activité de 10 grammes de levûre de bière.

L'essai a prouvé qu'après un laps de temps de trente heures, il se produit une faible réaction, mais qu'elle augmente continuellement d'intensité. Si l'on se rappelle que, d'après nos précédentes expériences, 0gr.4 d'acide salicylique peuvent supprimer dans 1000 centimètres cubes de solution de sucre les effets de 5 grammes de levûre de bière, et que 0gr.5 de cet acide ne peuvent contre-balancer complétement l'effet de 15 grammes de cette même levûre, on conclura que, dans le précédent mélange de 1000 centimètres cubes de guillage, 1 gramme d'acide salicylique et 10 grammes de levûre de bière, la quantité d'acide salicylique qui a réellement agi comportait un peu plus de 0gr.4, c'est-à-dire, en réalité, une quantité un peu plus grande que les 0gr.28 dont nous avons parlé.

Puisque 1 litre de guillage de bière fixe un peu plus de 0gr.5 d'acide salicylique, ce qui est une nouvelle conséquence des essais précédents, un mélange de 1000 centimètres cubes de guillage, 1gr.5 d'acide salicylique et 10 grammes de levûre, mélange contenant à peu près 1 gramme d'acide salicylique en activité, ne peut pas parvenir à fermenter.

Nous avons fait cet essai et notre attente s'est trouvée réalisée. On ne pouvait, même au bout de cinq jours, percevoir aucune fermentation dans le mélange de 1000 centimètres cubes de guillage, 1gr.5 d'acide salicylique et 10 grammes de levûre de bière.

Fleck calcule (p. 50), d'après ses essais exécutés sur une trop petite échelle, que 800 grammes d'acide salicylique seraient nécessaires pour empêcher les phénomènes de la fermentation de se produire dans 1 hectolitre de guillage, après addition de 4gr.8 de levûre sèche.

Si, d'après les 2e et 5e essais, et la comparaison de la valeur effective de la levûre de presse et de la levûre de bière déduite de ces essais, 2 grammes de la première produisent à peu près le même effet que 10 grammes de la seconde, 4gr.8 de levûre de presse correspondraient à 24 grammes de levûre de bière fraiche. A supposer qu'une faute d'impression ait fait remplacer ici 48 grammes de levûre solide par 4gr.8 (ces 48 grammes correspondraient à 240 grammes de levûre de bière) et que Fleck ait voulu dire que 1 hectolitre de guillage de bière, mélangé avec 48 grammes de levûre solide (= 240 grammes de levûre de bière), ait exigé 800 grammes d'acide salicylique pour ne pas entrer en fermentation, ou, ce qui revient au même, que 1 litre de guillage de bière, mélangé avec 0gr.48 de levûre solide (= 2gr.4 de levûre de bière), ait exigé 8 grammes de cet acide, le calcul de Fleck n'en reste pas moins étonnamment loin des résultats des observations directes.

1gr.5 d'acide salicylique a suffi, d'après notre essai que nous avons rapporté plus haut, pour empêcher la fermentation d'être produite dans 1 litre de guillage par 10 grammes de levûre de bière (= 2 grammes de levûre solide). Beaucoup moins encore d'acide salicylique, moins de 1 gramme certainement, suffira pour rendre inactifs 2gr.4 de levûre de bière (= 0gr 48 de levûre solide) dans 1 litre de guillage, et Fleck déduit de ces essais une quantité 8 fois aussi considérable, 8 grammes d'acide salicylique.

On voit que les *essais de Fleck* ne méritent pas une plus grande confiance.

11e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 1000 centimètres cubes de guillage.
1 gramme d'acide benzoïque.
10 grammes de levûre de bière.

Ce mélange se trouvait encore, au bout de deux heures, en pleine fermentation qui a augmenté de plus en plus. Un mélange analogue, avec 1gr.5 d'acide benzoïque, n'a pas fermenté.

La comparaison des deux essais 10 et 11 nous apprend qu'il suffit de moins de 1 gramme d'acide salicylique par litre de guillage pour détruire l'effet de 10 grammes de levûre de bière (qui, d'après les 2e et 5e essais, correspondent à peu près à 2 grammes de levûre de presse) et que, dans les mêmes circonstances, un peu plus d'acide benzoïque est nécessaire pour produire le même résultat.

On voit encore combien M. Fleck a mal observé, puisqu'il tire de ses essais la conclusion que l'acide benzoïque entrave fortement les phénomènes de fermentation et que l'acide salicylique les accélère quelquefois (1).

(1) Voir Fleck, page 10.

Nous avons appris par les essais précédents que, malgré la supériorité de l'énergie antifermentescible absolue de l'acide salicylique, comparée à celle de l'acide benzoïque, la première se manifeste moins que la seconde dans le guillage de bière; les matières associées au sucre dans le guillage se combinent avec plus d'acide salicylique que d'acide benzoïque et neutralisent ainsi l'effet de cet acide salicylique.

Nous avons pensé que nous ne devions pas nous contenter de ce résultat. Aussi avons-nous cru devoir placer l'acide salicylique au sein du guillage dans les mêmes conditions que celles où il empêche la fermentation dans une solution pure de sucre de raisin. Si la cause en vertu de laquelle l'acide salicylique refoule moins la fermentation dans le guillage de bière que dans une solution de sucre pure, ou parfois ne l'empêche pas du tout, gît dans ce que l'acide salicylique se combine en partie ou même totalement (quand on l'emploie en trop petite quantité) avec les phosphates et peut-être avec d'autres éléments du guillage, il faut admettre qu'il atteint toute sa valeur effective lorsque ces matières ont été neutralisées préalablement par un acide plus fort, ou lorsque l'on déplace par cet acide l'acide salicylique déjà combiné avec elles.

Nous avons choisi, à cet effet, l'acide chlorhydrique, et, dans tous les essais où nous en avons fait usage, nous avons employé une solution à 30 pour 100, dont le poids spécifique était 1.15. Il fallait d'abord décider si l'acide chlorhydrique lui-même ne possédait pas de propriétés antifermentescibles et déterminer la quantité que l'on pouvait ajouter à 1 litre de guillage de bière, sans que la levûre ajoutée perdît son activité. L'essai suivant nous a donné la réponse désirée.

12ᵉ Essai. — 1000 centimètres cubes de guillage, mélangé avec 1 centimètre cube de l'acide chlorhydrique susdit, puis avec 10 grammes de levûre de bière fraîche, sont entrés immédiatement en fermentation très-vive et longtemps persistante. Un mélange analogue, mais contenant 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au lieu d'un seul, se comporte de même. Par contre, il n'y a pas eu de fermentation dans le mélange contenant 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique.

Conformément au résultat de ces trois observations, nous avons, dans les essais suivants, ajouté au maximum 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique aux liquides fermentescibles, de manière à permettre à l'acide salicylique comme à l'acide benzoïque d'exercer toute leur activité dans le guillage de bière.

13ᵉ Essai. — *Liquide d'épreuve.*
- 1000 centimètres cubes de guillage.
- 0ᶜᶜ.5 d'acide chlorhydrique.
- 0ᵍʳ.5 d'acide salicylique.
- 10 grammes de levûre de bière.

Au bout de vingt heures, il ne s'était absolument pas produit de fermentation.

14ᵉ Essai. — *Liquide d'épreuve.*
- 1000 centimètres cubes de guillage.
- 0ᵍʳ.5 d'acide chlorhydrique.
- 0ᵍʳ.5 d'acide benzoïque.
- 10 grammes de levûre de bière.

Le mélange était, au bout de quelques heures, en fermentation active et persistante.

Les 13ᵉ et 14ᵉ essais ont été répétés avec des modifications diverses. Nous avons une fois doublé la quantité d'acide chlorhydrique, de manière à avoir les liquides d'épreuve suivants :

Essai 13 *a*.
- 1000 centimètres cubes de guillage.
- 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique.
- 0ᵍʳ.5 d'acide salicylique.
- 10 grammes de levûre de bière.

Essai 14 *a*.
- 1000 centimètres cubes de guillage.
- 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique.
- 0ᵍʳ.5 d'acide benzoïque.
- 10 grammes de levûre de bière.

Le mélange de l'essai 13 *a* n'est pas entré en fermentation, comme on s'y attendait, mais l'autre (essai 14 *a*) était, au bout de trois heures, en pleine fermentation.

Nous avons préparé des mélanges contenant deux fois autant d'acide salicylique et d'acide

benzoique que les mélanges 13 et 14, et nous avons obtenu les mêmes résultats que dans les 13e et 14e essais.

15e Essai. { 1000 centimètres cubes de guillage. 0cc.5 d'acide chlorhydrique. 1 gramme d'acide salicylique. 10 grammes de levûre de bière. } Pas de fermentation.

16e Essai. { 1000 centimètres cubes de guillage. 0cc.5 d'acide chlorhydrique. 1 gramme d'acide benzoïque. 10 grammes de levûre de bière. } Au bout de trois heures commença une fermentation évidente, devenant de plus en plus vive.

De ces essais parallèles, il résulte qu'à égalité de circonstances, si l'on a soin de faire en sorte que l'acide salicylique se trouve à l'état libre, ses effets antifermentescibles dépassent ceux de l'acide benzoïque.

L'essai suivant montre que la fermentation, même quand elle est très-active dans un guillage contenant de l'acide salicylique, cesse quand on ajoute de l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire quand on met l'acide salicylique en liberté.

17e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 1000 centimètres cubes de guillage. 1 gramme d'acide salicylique. 30 grammes de levûre de bière.

Au bout de deux heures a commencé une vive fermentation (qui n'aurait pas eu lieu, si l'on avait employé une solution de sucre, toutes autres circonstances restant égales d'ailleurs). La fermentation a diminué, lorsque nous avons ajouté 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique, et elle a bientôt cessé.

Indépendamment de ces essais, on en a fait une série d'autres dans lesquels on a employé de la *levûre de presse*, au lieu de levûre de bière fraîche. Dans les phénomènes de fermentation produits par cette dernière, on a remarqué fréquemment, surtout en présence de l'acide benzoïque, une forte tendance au développement d'une végétasion de moisissures.

L'essai suivant devait nous apprendre si une addition modérée d'acide chlorhydrique n'empêche pas plus la fermentation du guillage, par la levûre de presse, que celle de la levûre de bière.

18e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 1000 centimètres cubes de guillage. 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. 1 gramme de levûre de presse.

Au bout de quelques jours, ce liquide est entré en fermentation active et persistante.

19e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 1000 centimètres cubes de guillage. 0cc.9 d'acide chlorhydrique. 0cc.5 d'acide salicylique. 1 gramme de levûre de presse.

20e Essai. — *Liquide d'épreuve.* { 1000 centimètres cubes de guillage. 0cc.9 d'acide chlorhydrique. 0gr.5 d'acide benzoïque. 1 gramme de levûre de presse.

La fermentation du mélange 19 n'a commencé qu'au bout de trente heures, et lorsque ce mélange eut été exposé douze heures à la température de la chambre. Cette fermentation était assez vive. Elle a été arrêtée par addition de 0cc.9 d'acide chlorhydrique. Le mélange de l'essai 20 n'est pas entré en fermentation, accompagné de dégagement de gaz, mais il s'est développé beaucoup de champignons de moisissures; la levûre, visiblement augmentée, a été lavée avec soin; elle était douée d'une grande vitalité, car, mise en contact avec du guillage frais, elle y a provoqué une vive fermentation.

Il paraît résulter de ces essais que la levûre de presse contient des substances qui altèrent essentiellement les phénomènes de la fermentation, et qui masquent les propriétés antiseptiques de l'acide salicylique. En l'absence de notions certaines au sujet de ces influences,

nous avons, pour la plupart de nos essais, préparé la levûre de bière fraîche à la levûre de presse.

Mentionnons seulement deux essais dans lesquels les quantités de levûre de presse et d'acide chlorhydrique avaient été augmentées.

21e Essai. — *Liquide d'épreuve.*
- 1000 centimètres cubes de guillage.
- 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique.
- $0^{gr}.5$ d'acide salicylique.
- 2 grammes de levûre de presse.

22e Essai. — *Liquide d'épreuve.*
- 1000 centimètres cubes de guillage.
- 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique.
- $0^{gr}.5$ d'acide benzoïque.
- 2 grammes de levûre de presse.

Aucun de ces deux mélanges n'a fermenté pendant cent cinquante heures; le liquide de l'essai 22 s'est couvert d'une mince pellicule de moisissures.

Il était intéressant d'essayer si les sulfates acides agiraient indirectement, comme l'acide chlorhydrique libre, sur le cours de la fermentation, en mettant en liberté les quantités d'acide salicylique enchaînées dans le guillage. Nous supposions qu'il en serait ainsi, et l'expérience a confirmé cette hypothèse; seulement il y a eu une différence précise entre l'action du sulfate acide de potasse et celle du sel de soude.

Les deux essais suivants devaient nous renseigner sur l'innocuité relative d'une addition de ces deux sels à un liquide fermentescible.

23e Essai *a*. — *Liquide d'épreuve.*
- 1000 centimètres cubes de guillage.
- 2 grammes de $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} SO^4$.
- 10 grammes de levûre de bière.

23e Essai *b*.
- 1000 centimètres cubes de guillage.
- $1^{gr}.8$ de $\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\} SO^4$ $\left(\text{équivalent à 2 grammes de } \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} SO^4\right)$.
- 10 grammes de levûre de bière.

Ces deux mélanges n'ont pas tardé à fermenter, notre fermentation a persisté longtemps. Nous l'avons fait cesser peu à peu en ajoutant $0^{gr}.5$ d'acide salicylique au liquide de l'essai 23 *a*.

24e Essai. — *Liquide d'épreuve.*
- 1000 centimètres cubes de guillage.
- 1 gramme de $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} SO^4$.
- $0^{gr}.5$ d'acide salicylique.
- 10 grammes de levûre de bière.

25e Essai. — *Liquide d'épreuve.*
- 1000 centimètres cubes de guillage.
- $0^{gr}.9$ de $\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\} SO^4$.
- $0^{gr}.5$ d'acide salicylique.
- 10 grammes de levûre de bière.

La fermentation a commencé faiblement au bout de vingt-quatre heures dans le mélange de l'essai 24, puis elle s'est renforcée peu à peu; mais le second mélange était déjà au bout de trois heures en vive fermentation. Par conséquent le sulfate acide de soude, en quantité chimiquement équivalente au sulfate acide de potasse, agit plus faiblement que ce dernier. Lorsque, dans l'essai 24, nous avons employé, au lieu d'acide salicylique, une quantité égale d'acide benzoïque, il s'est produit au bout de trois heures à peu près une vive fermentation. L'infériorité des effets antifermentescibles de l'acide benzoïque ressort avec plus d'évidence des deux essais suivants :

26e Essai. — *Liquide d'épreuve.*
- 1000 centimètres cubes de guillage.
- 2 grammes de $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} SO^4$.
- $0^{gr}.5$ d'acide salicylique.
- 10 grammes de levûre de bière.

27e Essai. — *Liquide d'épreuve.*
- 1000 centimètres cubes de guillage.
- 2 grammes de $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} SO^4$.
- 0gr.5 d'acide benzoïque.
- 10 grammes de levûre de bière.

Il n'y a pas eu de fermentation dans le mélange de l'essai 26 ; mais l'autre mélange était au bout de trois ou quatre heures en pleine fermentation. L'essai 26 a donné le même résultat, lorsqu'au lieu de 2 grammes de $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} SO^4$, nous avons pris la quantité équivalente, 1gr.8 de $\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\} SO^4$.

L'énergie antifermentescible de deux équivalents de sulfate acide de soude n'est donc pas beaucoup plus grande que celle d'un équivalent de sulfate acide de potasse.

Il est clair que les petites quantités d'acide chlorhydrique ou de sulfate acide de potasse, ajoutées au guillage de bière, ne peuvent maintenir *complétement* l'acide salicylique et l'acide benzoïque à l'état libre, car dans une solution si étendue l'acide le plus faible n'est jamais complétement déplacé par l'acide le plus fort. Les propriétés antifermentescibles de l'acide salicylique ne peuvent donc pas s'exercer complétement, dans le guillage de bière, en présence des petites quantités d'acide chlorhydrique qu'il est permis d'employer; cependant, comme le montrent les essais précédents, après addition d'acide chlorhydrique, la petite quantité d'acide salicylique qui seule n'exercerait aucune influence sur la fermentation, dans le guillage, l'entrave presque autant que dans une solution de sucre pure.

C'est donc sans aucune preuve fondée sur des faits que Fleck a supposé que l'acide salicylique n'empêche pas la fermentation, tant qu'il se trouve en présence de nourriture de levûre inaltérée; cette hypothèse a pris naissance sur le papier, tout comme l'assertion dont il a été question dans le Mémoire précédent : l'acide benzoïque se décomposant en acide phénique et en oxyde de carbone, et l'acide benzoïque contenant de l'acide phénique.

Nos essais ayant élucidé la cause pour laquelle l'acide salicylique, essayé par M. Fleck, n'a produit que des effets antiseptiques défectueux dans le guillage de bière, il nous a semblé convenable de soumettre à un examen approfondi, l'assertion maintes fois exprimée par le même M. Fleck : l'acide salicylique n'est pas un poison pour la levûre. Nous y étions d'autant plus disposé que nos essais précédemment publiés (1) contredisaient ces indications. Il est vrai, du reste, qu'au lieu de guillage nous avions employé des solutions de sucre. Fleck, d'après des expériences personnelles, avance (p. 57) que l'acide salicylique, l'acide benzoïque, l'acide phénique et l'acide cinnamique, dans les conditions où il s'est placé, sont incapables de tuer la levûre et de diminuer essentiellement son activité vitale. P. 79 il ajoute que ces acides ne sont pas des poisons pour la levûre.

Fleck opérait avec de petites quantités de levûre (le maximum était 0gr.089) sur lesquelles il faisait agir des quantités relativement grandes d'acide salicylique. Nous avons généralement fait le contraire et employé relativement plus de levûre. Nous avons ainssi obtenu des conditions plus favorables pour l'entretien de la faculté vitale.

Dans l'examen de la levûre des essais 13 *a* et 17, levûre devenue inactive et qui, par des lavages répétés, avait été débarrassée d'acide salicylique nous avons observé que mise en contact avec du guillage frais, elle y déterminait la fermentation, au bout de plusienrs jours. Cette fermentation tardive pouvait s'expliquer par une hypothèse : les parties intérieures de la levûre soustraites à l'action de l'acide salicylique n'avaient pas perdu leur faculté vitale; d'autre part on pouvait se demander si le guillage, abandonné à lui-même dans les mêmes conditions, n'aurait pas fermenté. Les essais suivants nous ont prouvé que cette supposition était exacte.

28e Essai. — 1gr.5 d'acide salicylique dissous dans 500 centimètres cubes d'eau sont restés

(1) *Journal für praktische Chemie*, [2], t. XII, p. 140, et *Moniteur scientifique*, octobre 1875.

en contact, pendant quarante-huit heures, avec 10 grammes de levûre de bière; la levûre a été mélangée intimement avec la solution et malaxée avec elle. On pourrait donc admettre qu'elle était, en toutes ces parties, imbibée du liquide. Nous avons filtré et lavé avec soin; nous avons ensuite mélangé une moitié de la levûre avec $^1/_2$ litre de guillage et l'autre moitié avec $^1/_2$ litre de solution de sucre de raisin à 12 pour 100. A titre de contrôle, nous avons placé dans les mêmes conditions, dans des vases pareils (cylindre à bouchons fermés sans adhérence), des volumes égaux de guillage sans mélange et de solution de sucre. — Le guillage, qui n'avait pas reçu d'addition de levûre, n'a commencé à fermenter qu'au bout de quarante-huit heures, mais la fermentation a rapidement augmenté; le guillage mélangé de levûre est entré, au bout de cinquante ou soixante heures, en fermentation uniforme. — La solution de sucre exempte de mélange s'est troublée faiblement au bout de plusieurs jours, tandis que la solution de sucre mélangée de levûre a présenté, au bout de cinquante ou soixante heures, un dégagement de gaz qui n'a pas duré, et s'est bientôt éclaircie complétement.

Nous avons trouvé de la même manière qu'en répétant l'essai VIII^e de Fleck (p. 54-56), dans un égal volume de guillage, sans levûre, il se produisait une fermentation aussi vive que dans le guillage chargé de levûre lavée. — Fleck ayant négligé de faire des essais parallèles avec du guillage frais, ses assertions perdent toute force démonstrative.

29^e Essai. — Quand on abandonne du guillage à l'air, à la température ordinaire et dans un vase ouvert, ce guillage subit une fermentation acide; la surface se recouvre d'une couche de moisissures. Nous avons fait la même observation, après avoir mélangé du guillage avec 1 gramme de levûre de potasse finement divisée qui avait été en contact pendant vingt-quatre heures, avec une solution de 6^gr.5 d'acide salicylique dans 250 centimètres cubes d'eau, puis soigneusement lavée. Nous n'avons pas observé de dégagement de gaz pendant neuf jours; dès le quatrième jour le guillage s'était recouvert d'une couche de moisissures.

Ces essais réfutent l'assertion de M. Fleck, prétendant que l'acide salicylique, loin d'être un poison pour la levûre, n'en diminue même pas essentiellement l'activité vitale. Pour que l'acide salicylique puisse exercer complétement ses effets vénéneux, il faut qu'il soit en contact intime avec les particules de levûre, de telle sorte qu'aucune d'elles ne puisse rester intacte.

Voici ce que nous avons à dire sur les résultats de nos essais entrepris pour déterminer les effets antiputrides de l'acide salicylique et de l'acide benzoïque dans l'urine fraîche.

D'après les essais faits avec le guillage de bière, nous pouvions nous attendre de prime abord à ce qu'une substance aussi riche que l'urine en phosphates exigerait une quantité d'acide salicylique assez grande et plus considérable en tout cas que celle à ajouter au guillage de bière, si l'on voulait la mettre en état de retarder ou d'empêcher complétement les phénomènes de la putréfaction. Nous avons donc ajouté depuis 0^gr.5 jusqu'à 2 grammes d'acide salicylique ou d'acide benzoïque par litre d'urine.

L'urine de différentes personnes est généralement différente et présente une réaction tantôt plus et tantôt moins acide; elle contient plus ou moins d'urée et de phosphates. On pouvait donc prévoir que diverses urines traitées par l'acide salicylique ou par l'acide benzoïque ne se comporteraient pas de la même manière. Cette prévision s'est complétement confirmée. Certaines urines se putréfient plus rapidement que d'autres, et ont besoin, pour se conserver, de plus grandes quantités de produits antiseptiques, comme le montrent les essais suivants :

30^e Essai. — Nous avons introduit dans cinq matras égaux, à col étroit, des quantités égales (100 centimètres cubes dans chacun d'eux) de l'urine émise par une personne pendant une nuit, puis nous avons placé sur ces matras des couvercles de papier non adhérents.

A la première portion nous n'avons rien ajouté. Dès le dixième jour, elle était alcaline et répandait l'odeur de l'urine putréfiée.

La seconde portion, mélangée avec 0^gr.1 d'acide benzoïque, était, dès le quinzième jour, trouble et alcaline et répandait une odeur désagréable.

La troisième portion, mélangée avec 0gr.2 d'acide benzoïque était également alcaline et putréfiée le quinzième jour.

La quatrième portion, mélangée avec 0gr.1 d'acide salicylique qui s'y sont dissous rapidement, était encore le trentième jour claire et acide et possédait encore l'odeur normale de l'urine fraîche; cependant, le jour suivant, sa surface commença en quelques points à se recouvrir de moisissures.

La cinquième portion, additionnée de 0gr.2 d'acide salicylique, était encore parfaitement claire et acide le trente-troisième jour, elle possédait l'odeur pure de l'urine et ne présentait pas de champignons à sa surface.

31e Essai. — L'urine d'une autre personne, urine jaune clair et présentant une faible réaction acide, commença dès le troisième jour à devenir alcaline et à se troubler.

100 centimètres cubes de cette urine (1) + 0gr.05 d'acide benzoïque : réaction alcaline le quatrième jour.

100 centimètres cubes d'urine + 0gr.1 d'acide benzoïque : réaction alcaline le onzième jour

100 centimètres cubes d'urine + 0gr.05 d'acide salicylique : réaction alcaline le cinquième jour.

100 centimètres cubes d'urine + 0gr.1 d'acide salicylique; formation de moisissures le quatorzième jour, l'urine étant encore acide; réaction alcaline le seizième jour.

100 centimètres cubes d'urine + 0gr.2 d'acide salicylique et 100 centimètres cubes + 0gr.2 d'acide benzoïque : réaction encore acide le vingt-septième jour; pas de moisissures : odeur de l'urine fraîche.

32e Essai. — Nous avons employé pour ces essais une urine présentant une couleur foncée et une réaction acide. Cette urine provenait d'une troisième personne. Abandonnée à elle même, elle était alcaline dès le cinquième jour.

100 centimètres cubes d'urine + 0gr.1 d'acide benzoïque; le cinquième jour l'urine était nettement alcaline et elle était trouble.

100 centimètres cubes d'urine + 0gr.1 d'acide salicylique : réaction alcaline le onzième jour.

100 centimètres cubes d'urine + 0gr.2 d'acide benzoïque : le liquide était alcalin et trouble le treizième jour.

100 grammes d'urine + 0gr.2 d'acide salicylique. Le vingt sixième jour, le liquide était encore acide, clair et possédait l'odeur de l'usine récemment émise.

Les résultats des essais précédents concordent en un point : l'acide benzoïque et l'acide salicylique, ajoutés à l'urine, en quantité suffisante (0gr.5 d'acide salicylique pour 100 grammes d'urine) retardent l'apparition de la fermentation, mais les propriétés antiputrides de l'acide salicylique dépassent notablement celles de l'acide benzoïque.

Pour pousser plus loin la comparaison des propriétés antiputrides de l'acide salicylique et de l'acide benzoïque, nous avons repris une série d'essais antérieure et nous avons cherché à déterminer si l'acide benzoïque est capable d'entraver et d'empêcher, comme l'acide salicylique, la formation des moisissures dans la bière elle-même (2).

33e Essai. — 1litre de bière a été abandonné, à la température de l'été, dans un gobelet de verre recouvert de papier. Le troisième jour une mince couche de moisissures qui s'est augmentée rapidement est apparue à la surface de cette bière.

1 litre de cette même bière, mélangé dans les mêmes conditions avec 0gr.5 d'acide salicylique, ne s'est recouvert que le sixième jour d'une mince couche de moisissures, qui se sont augmentées avec lenteur.

---

(1) Ces portions de 100 grammes d'urine et celles qui ont servi aux essais suivants sont restées pendant toute la durée des épreuves dans des gobelets de verre couverts avec du papier, sans adhérence.

(2) Voir *Journal für praktische Chemie* [2], t. X, p. 109, et *Moniteur scientifique*, septembre 1874.

L'acide salicylique peut donc empêcher la formation de moisissures, sur la bière, plus longtemps que l'acide benzoïque. Il possède donc aussi, à ce point de vue, des propriétés antiseptiques plus énergiques que celles de l'acide benzoïque.

34e Essai — La bière contenant, comme le quillage, bien qu'en moindre quantité, des matières qui se combinent en partie avec l'acide salicylique et qui par conséquent masquent les propriétés antiseptiques de ce dernier, nous avons versé un peu d'acide chlorhydrique dans la bière avant d'y introduire de l'acide salicylique, ou de l'acide benzoïque. Nous pensions que l'acide salicylique, restant ainsi en liberté, retarderait plus longtemps la formation des champignons. Notre attente s'est vérifiée d'une manière surprenante.

Nous avons mélangé 1 litre de bière d'abord avec 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique à 30 pour 100, puis avec 0gr.5 d'acide benzoïque, et nous avons abandonné le mélange à lui-même, dans un gobelet de verre, à la température de l'été. Le septième jour apparurent les premières traces d'une couche de champignons, qui se développe rapidement.

1 litre de bière, mélangé avec 1 centimètre cube de ce même acide, puis avec 0gr.5 d'acide salicylique et abandonné également au repos, dans un gobelet de verre, à côté de l'autre litre de bière, n'est pas encore recouvert de moisissures aujourd'hui, dix-huitième jour de cette épreuve.

APPENDICE.

Les résultats des essais précédents ne sont pas sans importance, au point de vue de l'emploi médical de l'acide salicylique.

L'acide salicylique étant peu soluble dans l'eau à la température ordinaire, beaucoup de médecins ordonnent, pour l'usage interne, des solutions de cet acide dans le borax ou dans le phosphate de soude, sels qui le rendent beaucoup plus soluble.

Si, comme il est permis de le présumer, cette augmentation de solubilité est due à ce que ces sels ou leurs éléments forment des combinaisons chimiques avec l'acide salicylique, cet acide ainsi dissous n'exercera peut être pas d'effets thérapeutiques dans le corps, de même qu'à l'état de combinaison il ne paralyse pas l'action de la levûre dans le guillage de bière.

Nous avons fait les essais suivants pour décider si l'acide salicylique combiné avec le borax et avec le phosphate de soude produit des effets antiseptiques et spécialement des effets antizymiques.

35e Essai. {
1 litre de solution de sucre.
1gr.6 de borax ($Na^2 H BoO^8 + 9 H^2 O$).
5 grammes de levûre de bière.
}

Le mélange se trouvait, au bout de quelques heures, à 35 degrés environ, en pleine fermentation qui n'a pas diminué lorsque, douze heures plus tard, nous avons ajouté 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique à 30 pour 100.

Cet essai prouve que la fermentation produite dans cette solution de sucre par 5 grammes de levûre de bière n'est pas entravée par le centimètre cube d'acide chlorhydrique ajouté ultérieurement, ni par l'acide borique mis en liberté, grâce à ce dernier.

36e Essai. — Avant de faire cet essai, nous avions constaté que 1 partie de borax, en dissolution dans 10 parties d'eau, peut dissoudre l'acide salicylique et le maintenir en cet état, à la température ordinaire, lorsque cet acide se trouve dans la proportion de 4 molécules pour 1 molécule de borax. Nous avons constaté de plus que de l'eau tenant en dissolution 1 molécule de borax pour 3 molécules d'acide salicylique ne cède à l'éther que très-peu de cet acide, la 18e partie de son contenu environ. Cette expérience prouve que 1 molécule de borax peut se combiner chimiquement avec 3 molécules d'acide salicylique.

J'ai complété l'essai précédent en ajoutant à ce liquide d'épreuve 0gr.58 d'acide salicylique; quantité équivalente aux 1gr.6 de borax employés.

Liquide d'épreuve. {
1 litre de solution de sucre.
1gr.6 de borax.
0gr.58 d'acide salicylique.
5 grammes de levûre de bière.
}

Ce mélange a fermenté un peu plus fortement encore et presque de la même manière que celui du 35e essai. Cette fermentation a diminué rapidement, lorsque nous avons ajouté 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique à 30 pour 100, et elle a bientôt cessé! Ce fait prouve que l'acide salicylique primitivement combiné et rendu ainsi inactif avait été mis en liberté par l'acide chlorhydrique, et que cet acide salicylique peut, par lui-même, refouler la fermentation provoquée par 5 grammes de levûre. Cette observation prouve encore que 1gr.6 de borax enchaîne par une combinaison chimique et rend ainsi inactive une quantité d'acide salicylique qui, à l'état libre, est capable de tuer plus de 20 grammes de levûre, et même une quantité d'acide salicylique plus considérable encore.

Les deux essais suivants nous ont permis de déterminer l'influence que la présence du phosphate de soude dans une solution de sucre en fermentation exerce sur le cours de cette fermentation et sur la force antiseptique de l'acide salicylique mélangé avec cette solution.

37e Essai. — *Liquide d'épreuve.*
- 1 litre de solution de sucre.
- 2 grammes de phosphate de soude.
- 10 grammes de levûre de bière.

Le mélange se trouvait, au bout de deux heures, en pleine fermentation. Cette fermentation n'a pas cessé, elle a plutôt paru augmenter, quand nous avons ajouté au bout de douze heures environ 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique à 30 pour 100.

38e Essai. — *Liquide d'épreuve.*
- 1 litre de solution de sucre.
- 2 grammes de phosphate de soude.
- 0gr.5 d'acide salicylique.
- 10 grammes de levûre de bière.

Ce liquide contenait, pour 2 grammes de phosphate de soude, 0gr.5 d'acide salicylique, c'est-à-dire $^2/_3$ d'équivalent d'acide pour un équivalent de phosphate, ou la quantité d'acide qui, d'après le 8e essai, se combine chimiquement avec le phosphate de soude.

Nous avons vu bientôt se produire la fermentation à laquelle nous nous attendions et qui n'aurait certainement pas eu lieu si l'acide salicylique avait pu agir librement. La fermentation a cessé, lorsque nous avons ajouté au mélange 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique à 30 pour 100, quantité suffisante pour déplacer l'acide salicylique de sa combinaison avec le phosphate de soude.

Comme le sang présente une réaction alcaline et contient en dissolution des phosphates, c'est-à-dire des substances qui se combinent avec l'acide salicylique, employé à l'intérieur, on peut supposer que cet acide perd dans le corps, et pour ce motif, une grande partie de ses effets thérapeutiques.

Pour nous assurer que les éléments du sang se combinent réellement avec l'acide salicylique, nous en avons mélangé 1 gramme avec 200 centimètres cubes de sérum clair de sang de chien, présentant une réaction nettement alcaline, que M. le docteur Drechsel avait eu la bonté de nous préparer à l'institut physiologique de Leipzig, et nous avons fait digérer longtemps ce mélange à la température du sang. Il s'y est déposé des flocons épais d'albumine coagulée. Nous avons agité avec de l'éther, et chaque fois avec des quantités nouvelles de ce liquide. L'acide salicylique ainsi dissous et desséché à 60 degrés pesait 0gr.34. Il était donc resté dans le sérum du sang 0gr.66 d'acide salicylique, engagé en combinaison stable, c'est-à-dire les $^2/_3$ de l'acide employé. Le liquide restant, additionné de 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré puis légèrement agité avec de l'éther, a en effet abandonné à ce dissolvant des quantités considérables d'acide salicylique; mais cette fois nous ne l'avons pas pesé.

Ces expériences nous permettent de conclure que pour obtenir de bons résultats de l'usage interne de l'acide salicylique, il faut autant que possible faire en sorte qu'il reste libre pendant sa circulation dans le sang et en général dans le corps. Peut-être le moyen d'obtenir cet effet consiste-t-il à faire ingérer auparavant ou simultanément des acides convenables, tels que ; acide chlorhydrique, peut-être aussi *Acidum Halleri*, ou sulfate acide de potasse. (Le sulfate de soude s'est montré moins énergique, dans notre 25e essai de fermentation.) Ce

serait en quelque sorte préparer les voies à l'acide salicylique et lui aplanir les obstacles qu'il pourrait rencontrer en route.

Puissent messieurs les médecins mettre à profit ces observations, et se fonder sur elles pour déterminer le mode d'administration le meilleur et le plus certain pour que l'acide salicylique parcoure le corps, tout en y restant en liberté!

Leipzig, 20 juillet 1875.

EMPLOI DE L'ACIDE SALICYLIQUE POUR LA CONSERVATION DU LAIT.

Par M. A. Pouriau,

Professeur agrégé à l'École d'agriculture de Grignon.

Lorsque nous avons traité, dans ce *Journal*, de l'industrie si importante du commerce du lait destiné à l'alimentation parisienne, nous avons signalé les difficultés que rencontraient les laitiers en gros, à l'époque des chaleurs, pour assurer la conservation du lait, soit pendant son transport par les voies ferrées, soit chez les détaillants pendant une période de vingt-quatre heures et nous avons dit que le procédé de conservation le plus généralement employé consiste à faire bouillir la traite du matin pendant quelques minutes, puis à la refroidir rapidement et à la maintenir ensuite dans un courant d'eau froide jusqu'à l'heure où elle est mélangée à la traite du soir. Nous avons dit aussi que pendant l'été, la plupart des laitiers introduisaient dans chaque pot une certaine quantité d'un sel qu'ils appellent le *conservateur* et qui n'est autre chose que du bicarbonate de soude.

Malheureusement, les détaillants de Paris ajoutent souvent aussi à ce même lait une nouvelle dose de cet agent conservateur, de telle sorte que, finalement, le lait perd une partie de ses propriétés bienfaisantes.

Nous avons donc été conduit naturellement à nous demander si l'acide salicylique, en raison de son action inoffensive sur l'économie et de ses propriétés antiseptiques, ne pourrait être employé utilement pour l'industrie laitière.

La question de la conservation du beurre frais et celle de la désinfection du beurre rance nous ont également préoccupé et c'est dans le but de vérifier les résultats annoncés par M. le docteur Kolb que nous avons entrepris à l'École de Grignon, avec l'intelligent concours d'un de nos anciens élèves, M. Courtois, quelques expériences dont nous allons rendre compte ici.

Jeudi 5 *août* à cinq heures du soir, un demi-litre de lait frais a été versé dans 3 terrines, A, B, C :

En A. Lait naturel.
En B. Lait additionné de 20 centigrammes d'acide salicylique (0.04 pour 100).
En C. Dose double d'acide, 40 centigrammes ou 0.08 pour 100.

D'autre part, on a rempli 2 crémomètres D et E avec le même lait, D renfermant du lait pur, E du lait additionné de 20 centigrammes d'acide pour 1/2 litre.

Ces 5 vases ont été abandonnés à eux-mêmes dans la laiterie dont la température s'est maintenue sensiblement constante entre 15 et 16 degrés.

Résultats :

Lait A.	Coagulation au bout de	trente-trois heures.
Lait B.	—	quarante-cinq heures.
Lait C.	—	quatre-vingt-dix heures.

D'autre part, la crème s'est séparée du lait dans chaque vase, avec la même facilité et les 2 crémomètres ont fourni le même nombre de divisions, d'où l'on peut conclure que le lait additionné d'acide salicylique fournit autant de crème que le lait pur. — Nous devons ajou-

ter que pendant la première journée, la crème du lait additionné d'acide s'est maintenue plus fluide que celle du lait pur.

Après avoir vérifié expérimentalement les résultats annoncés par le docteur Kolb, nous avons examiné si la dépense occasionnée par l'emploi de l'acide salicylique permettrait d'appliquer industriellement ce produit à la conservation du lait. Or, au prix actuel de l'acide salicylique, la dépense par litre de lait ressort à 2 centimes $^1/_2$, chiffre insignifiant, eu égard au résultat obtenu. (*Journal de l'agriculture de Barral*, 18 septembre 1875, p. 447.)

EMPLOI DE L'ACIDE SALICYLIQUE DANS LES OPÉRATIONS DE TITRAGE.

Par M. le docteur H. Weiske.

On sait que, dans les recherches de chimie agricole, on a l'habitude de doser l'azote par la méthode de Péligot, modifiée par Varrentrapp et Will, et que, dans le titrage consécutif à cette opération, on se sert de la teinture de tournesol pour reconnaître le point de neutralisation. L'usage de cette teinture présente cependant un inconvénient : la coloration bleuâtre qui apparaît, au moment de la neutralisation, disparaît rapidement pour virer de nouveau au rouge, ce qui rend très-difficile, surtout pour les personnes peu exercées, l'appréciation exacte de la fin de la réaction. J'emploie maintenant, dans mon laboratoire, l'acide salicylique au lieu de la teinture de tournesol. Voici comment j'opère :

Je dissous une quantité arbitraire d'acide salicylique dans de l'eau distillée, je sépare par filtration le résidu insoluble qui peut être resté et je verse dans le liquide clair quelques gouttes d'une solution de perchlorure de fer. Alors, à l'aide d'une burette, je fais couler dans la solution, qui présente une coloration intense, quelques gouttes d'une lessive de soude très-étendue jusqu'à ce que le liquide soit exactement neutralisé. Il prend en ce moment une couleur jaune rouge. Je verse dans l'acide à titrer quelques centimètres cubes de ce liquide ; cet acide ne présente pas de coloration au commencement ; mais, au fur et à mesure qu'on opère le titrage par la lessive de soude et que le liquide se rapproche du point de neutralisation, la coloration violette s'accuse de plus en plus. Au moment où la neutralisation est sur le point d'être atteinte, la coloration présente son maximum d'intensité ; puis, dès qu'on ajoute le plus léger excès de lessive de soude, elle disparaît subitement.

Cette réaction est si nette et si certaine qu'elle permet de déterminer le point de neutralisation avec beaucoup plus de certitude et de facilité que ne le fait la teinture de tournesol. Le principal avantage qu'elle présente c'est qu'après les changements instantanés, dont nous venons de parler, il ne se produit plus d'autres changements de couleur, comme avec la teinture de tournesol. (*Journal für praktische Chemie*, nouvelle série, t. XII.)

Proskau, mai 1875.

SUR LA NATURE CHIMIQUE DE L'ACIDE SALYLIQUE.

Par M. H. Kolbe.

Nous avons décrit, en 1860, Lautemann et moi, dans les *Annalen der Chemie*, t. CXV, p. 187, sous le nom d'*acide salylique*, la combinaison qui prend naissance quand on réduit l'acide chlorosalylique par l'amalgame de sodium, combinaison dont la composition pondérale est identique à celle de l'acide benzoïque, mais qui cependant n'est pas identique avec cet acide ; nous avons pensé qu'elle n'était qu'isomère avec lui parce qu'elle en diffère sous beaucoup de rapports : solubilité dans l'eau, cristallisation de l'acide et des sels, etc.

Quatre ans plus tard (1864), Reichenbach et Beilstein ont contesté l'exactitude de notre opinion (1), et pour prouver l'identité de l'acide salylique et de l'acide benzoïque, ou plutôt

(1) *Annalen der Chemie und Parmacie*, t. CXXXII, p. 309.

pour soutenir que le produit obtenu par nous n'était qu'un acide benzoique souillé par une substance étrangère, ils se sont appuyés sur ce fait qu'il y a de l'acide benzoïque pur dans les produits de la distillation de l'acide salylique avec de l'eau.

Peu de temps auparavant, en 1862, Kékulé (1) avait découvert que l'acide dibromosuccinique et l'acide isodibromosuccinique, isomère avec le premier, donnent le même acide succinique, lorsqu'on les réduit par l'hydrogène naissant. Ce chimiste avait également découvert que les trois acides isomères : itaconique, citraconique et mésaconique, soumis au même traitement, ne fournissent qu'un seul et même acide pyrotartrique

Ce fut principalement cette observation très-importante qui me détermina moi-même plus tard à mettre en doute l'isomérie présumée de l'acide salylique et de l'acide benzoïque (2). On n'a pas, jusqu'aujourd'hui, prouvé par l'emploi d'une méthode strictement expérimentale que l'acide salylique soit de l'acide benzoïque impur; car, si Reichenbach et Beilstein ont réellement obtenu de l'acide benzoïque en distillant de l'acide salylique avec de l'eau, on peut toujours penser que l'acide salylique, en passant de l'état solide à l'état gazeux, se transforme en acide benzoïque, en éprouvant des modifications dans sa structure intime.

Possédant de grandes quantités d'acide salicylique, j'ai préparé d'abord à peu près 1 kilogramme d'acide chlorosalylique, et, à l'aide de ce dernier, j'ai préparé une quantité d'acide salylique beaucoup plus grande que celle dont je disposais lors de mes premiers essais.

L'acide salylique purifié par des cristallisations répétées, absolument exempt de chlore, et par conséquent ne contenant plus d'acide chlorosalylique, ressemble si peu extérieurement à l'acide benzoïque que je revins à l'opinion de l'isomérie de ces deux combinaisons. Ce n'est pas seulement l'*habitus* des cristaux qui est et qui reste différent, après des cristallisations répétées, ce ne sont pas seulement les sels de l'acide salylique et surtout les sels de chaux qui présentent un aspect différent de celui des benzoates. Indépendamment de ces dissemblances, il y en a encore d'autres qui sont constantes.

L'acide benzoïque sec se compose de feuillets mous, légers, flexibles; l'acide salylique est une poudre lourde, arénacée; le premier répand toujours une odeur aromatique très-tranchée, le second, à l'état sec, est tout à fait inodore et ne répand l'odeur de l'acide benzoïque qu'en se volatilisant, quand on chauffe sa solution aqueuse.

Ce fut précisément cette circonstance qui me fortifia dans l'opinion que l'acide salylique n'est point de l'acide benzoïque et ne contient pas d'acide benzoïque, mais qu'il se transforme en ce dernier acide, lorsqu'il se volatilise avec des vapeurs d'eau.

Pour décider cette question définitivement dans un sens ou dans l'autre, j'ai fait une expérience qui m'a été inspirée par le raisonnement suivant. S'il passe de l'acide benzoïque pur, pendant la distillation de l'acide salylique avec de l'eau, et si le corps qui communique à l'acide benzoïque les propriétés que nous observons sur l'acide salylique reste sans distiller, parce qu'il n'est pas volatil, il faut qu'en mélangeant ensuite l'acide benzoïque fourni par la distillation avec le résidu, on reproduise une combinaison douée des propriétés de l'acide salylique. Si au contraire ce mélange donnait naissance à un acide doué des propriétés de l'acide benzoïque, ce serait une preuve que l'acide salylique n'aurait produit de l'acide benzoïque qu'en vertu de la distillation.

J'ai à cet effet dissous dans de l'eau chaude environ 10 grammes d'acide salylique d'un blanc de neige et d'une consistance granuleuse, et je les ai distillés dans une cornue dont le col était recourbé de telle sorte que la partie postérieure fût redressée en haut et que la partie antérieure, inclinée au contraire en avant, vînt traverser un tube à circulation d'eau froide. De cette façon, il n'y avait pas à craindre que le liquide de la cornue, entraîné par la violence de l'ébullition, ne pénétrât dans le récipient.

Pour activer l'ébullition et m'éviter la peine de renouveler trop souvent l'eau évaporée, j'avais réuni la tubulure de la cornue avec un vase contenant de l'eau bouillante, et lançant continuellement de la vapeur dans cette cornue.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, supplément II, p. 85 et suivantes.

(2) Kolbe. *Das chemische Laboratium der Universitæt Marburg*, etc. Brunswick, 1865, chez Friedrich Vieweg et fils.

L'eau provenant de la distillation de l'acide benzoïque opérée de cette manière contenait de l'acide benzoïque en suspension et en dissolution. Une goutte de cette solution abandonnée à l'évaporation spontanée, sous le microscope, abandonna de l'acide benzoïque qui cristallisa en feuilles dentelées; une autre goutte plus diluée laissa cristalliser des tables régulières, rectangulaires, brillantes, dans lesquelles on ne rencontrait aucune des formes de cristallisation de l'acide salylique.

La distillation fut continuée très-longtemps, et jusqu'à ce qu'une goutte de l'eau distillée abandonnée à l'évaporation spontanée ne laissât plus déposer de cristaux.

Le liquide faiblement coloré en jaune et présentant une faible réaction acide, resté dans la cornue, fut réduit à un petit volume par l'ébullition, sans introduction de vapeur d'eau. Le liquide filtré, en se refroidissant, abandonna au fond du récipient une très-petite quantité d'une substance grasse, un peu jaunâtre. Cette matière adhérait solidement au fond du vase et il était difficile de l'en détacher en la frottant avec une baguette de verre, mais elle se dissolvait, sous l'influence de la chaleur, dans le liquide surnageant.

Elle se trouvait en si petite quantité par rapport à l'acide salylique mis en œuvre et à l'acide benzoïque distillé, qu'il me parut très-invraisemblable qu'elle fût en état de masquer les propriétés de l'acide benzoïque, si l'acide salylique n'était autre que de l'acide benzoïque.

Cependant j'ai exécuté l'essai que je m'étais proposé. La solution d'acide benzoïque, passée à la distillation, solution dont le volume était de plus d'un litre, fut mélangée à chaud, avec un excès de carbonate de calcium; elle fut filtrée après une ébullition prolongée et le liquide neutre fut évaporé jusqu'à cristallisation. Le sel qui se déposa par le refroidissement présentait, à n'en pas douter, les formes du benzoate de calcium. Je fis redissoudre ce sel en le chauffant avec la lessive mère, puis je précipitai l'acide benzoïque par addition d'acide chlorhydrique. Cet acide benzoïque, porté sur un filtre après refroidissement, fut lavé avec aussi peu d'eau que possible pour éviter les pertes. Le filtre était en communication avec la pompe pneumato-hydraulique de Bunsen. Enfin l'acide benzoïque ainsi préparé fut dissous dans l'eau chaude.

Il cristallise, en se refroidissant, exactement avec l'aspect qu'il présente habituellement. Mais lorsque sa solution chaude eut été mélangée avec la petite quantité du liquide clair filtré, resté dans la cornue après la distillation précédente, l'acide qui cristallisa par le refroidissement n'offrit plus, contre mon attente, aucune ressemblance avec les cristaux d'acide benzoïque; il ressemblait absolument à l'acide salylique primitif.

Cette expérience prouve encore une fois que beaucoup de combinaisons, impuretés de l'acide benzoïque, peuvent le faire cristalliser sous un aspect tout à fait différent de son aspect normal.

Il m'a été impossible de déterminer quelle est la combinaison qui, en si petite quantité, masque les propriétés de l'acide benzoïque au point de me l'avoir fait prendre pour un nouvel acide; car on n'obtient que de très-petites quantités de cette matière, pendant les manipulations indiquées plus haut. Quoi qu'il en soit, ce n'est point l'acide benzoléinique, acide volatil très-odorant, obtenu par Hermann (1), dans le traitement de l'acide benzoïque par l'hydrogène naissant, produit au moyen de l'amalgame de sodium, car cet acide (des expériences antérieures m'avaient déjà conduit à ce résultat) ne possède pas la propriété de modifier essentiellement l'aspect de l'acide benzoïque. Si l'acide salylique ne possède point l'odeur de l'acide benzoïque, cela tient sans doute à la présence de la matière grasse qui enveloppe ce dernier et en empêche la volatilisation.

Il ne faut pas non plus chercher la cause de cette modification dans la présence d'un résidu d'acide chlorosalylique inaltéré, car je m'étais préalablement assuré que l'acide salylique soumis à ces essais ne contenait pas une trace de combinaison chlorée, et d'autre part l'acide benzoïque, additionné d'un peu d'acide chlorosalylique, cristallise de sa solution aqueuse et chaude, exactement après comme avant cette addition.

L'acide salylique ne contient pas d'acide salicylique qui, mélangé en petite quantité au

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 75 et suivantes.

premier, pourrait influer sur la forme cristalline : la réaction si sensible des sels de fer en fait foi.

Du reste, pour décider la question qui nous occupe, il n'y a aucun intérêt à savoir quelle est la substance qui donne à l'acide benzoïque l'aspect de l'acide salylique. Il suffit de savoir et d'avoir prouvé qu'il y avait une substance de ce genre et que le prétendu acide salylique, considéré pendant longtemps par moi comme un corps isomère avec l'acide benzoïque, n'est réellement que de l'acide benzoïque, souillé par une quantité de matière étrangère si petite, qu'elle n'exerce pas d'influence sensible sur le résultat de l'analyse.

Je suis parvenu plus tard à transformer rapidement l'acide salylique en acide benzoïque, par un autre procédé, consistant à traiter le premier par du permanganate de potasse qui oxyde et désorganise la substance étrangère. En mélangeant la solution aqueuse, chaude, d'acide salylique avec une solution concentrée de permanganate de potasse, ajouté par petites portions, en agitant jusqu'à ce que la couleur rouge persiste quelques instants, et en filtrant pour séparer l'oxyde brun de manganèse qui se précipite, on voit de l'acide benzoïque pur cristalliser dans le liquide incolore, pendant le refroidissement.

La substance grasse qui donne à l'acide benzoïque l'apparence de l'acide salylique s'est vraisemblablement formée par addition de l'hydrogène naissant à l'acide benzoïque, lorsqu'on a préparé ce dernier à l'aide de l'acide chlorosalylique. Il s'est probablement formé aussi en même temps de l'acide benzoléinique dont l'acide salylique brut exhale toujours l'odeur. Peut-être la substance grasse contient-elle plus d'hydrogène que l'acide benzoléinique et est-elle ramenée à l'état d'acide benzoïque par l'action oxydante du permanganate de potasse.

Les essais précédents prouvent que le corps auquel donne naissance l'acide chlorosalylique traité par le permanganate de potasse n'est point, comme je l'avais cru d'abord, une combinaison isomère avec l'acide benzoïque, mais que ce produit est bien lui-même de l'acide benzoïque. Il n'est point prouvé par là qu'il ne puisse pas exister de combinaison isomère avec l'acide benzoïque. Si l'on parvient à isoler quelque jour un acide isobenzoïque, il est probable que, sous l'influence de la chaleur, il se décomposera en acide carbonique et en benzol aussi facilement que l'acide salicylique et l'acide paraoxybenzoïque, rapidement chauffés, se décomposent en acide carbonique et en phénol, aussi facilement que l'acide isosuccinique, dans les mêmes circonstances, se transforme en acide carbonique et en acide propionique.

(*Journal für praktische Chemie*, nouvelle série, t. XII).

Leipzig, juin 1875.

SUR LA FORMATION DE L'OZONE DANS L'OXYDATION DES HUILES ESSENTIELLES.

Par M. Chas.-T. Kingzett.

Traduit de l'anglais, pour le *Moniteur scientifique*, par M. N. Gremet.

PREMIÈRE PARTIE.

Il est généralement relaté dans les livres que l'oxydation de l'essence de térébenthine s'effectue avec une production corrélative d'ozone.

Ainsi, dans le volume III de la *Chimie* de Miller (Miller's *Chemistry*), on trouve : « L'huile de térébenthine absorbe graduellement l'oxygène de l'air, avec formation d'une certaine quantité d'ozone. » Et dans l'ouvrage de Gmelin (vol. XIV) : « L'huile de térébenthine absorbe le gaz oxygène et acquiert de nouvelles propriétés en se convertissant en huile de térébenthine ozonisée. »

Lawes, Gilbert et Pugh ont émis cette opinion, que l'ozone supposé exister dans le voisinage de la végétation est dû à l'oxydation d'hydrocarbures dégagés par les plantes (1).

Ces vues, modifiées de diverses manières, ont été si souvent répétées qu'elles sont aujourd'hui presque universellement admises comme l'expression exacte de la vérité. Cependant, bien qu'un grand nombre d'auteurs aient écrit sur ce sujet, et tout particulièrement Schœnbein, dont les idées sont si bien connues, encore ne peut-on affirmer que la question soit complétement élucidée. Nous pouvons ajouter même qu'on a toujours été plus ou moins dans le doute sur la formation de l'ozone dans l'oxydation de corps analogues à l'essence de térébenthine.

C'est dans le but d'acquérir sur ce sujet des données plus certaines que nous avons entrepris les expériences décrites ci-après.

Mais avant d'exposer nos travaux personnels, nous croyons bon de résumer aussi brièvement que possible l'état de nos connaissances sur la question qui nous occupe.

Schœnbein a montré que, dans l'essence de térébenthine, l'oxygène absorbé forme deux combinaisons différentes dont la première est beaucoup plus stable que la seconde. Dans cette dernière, « l'oxygène (s'élevant aux $^{52}/_{1000}$ de l'essence) est retenu avec si peu d'énergie qu'il peut s'en séparer pour se porter sur d'autres corps et manifester encore les propriétés de l'ozone » (2).

Schœnbein étudia les réactions générales de cette *huile ozonisée*, et dans les conclusions qu'il a données, il semble avoir été guidé exclusivement par les propriétés oxydantes de ce corps. Il dit qu'en le chauffant à l'ébullition, on lui fait perdre ses qualités particulières, et il explique un grand nombre des phénomènes observés en admettant l'existence de deux sortes d'oxygènes actifs : l'*ozone* et l'*antozone*.

Ainsi, dans une lettre à Faraday (3), il parle « d'un *ozone* et d'un *antozone* qui, mis en présence l'un de l'autre, se neutralisent mutuellement en donnant un *oxygène inactif.* » Cependant, il avait déjà exprimé cette opinion que ces deux corps, l'ozone et l'antozone, prennent naissance simultanément toutes les fois qu'un phénomène d'oxydation se produit!

Depuis ce temps, il semble avoir été passablement bien établi par Nasse et Engler que ce que Schœnbein et ses disciples regardaient comme un *antozone* n'est rien autre chose que du peroxyde d'hydrogène diffusé dans une grande quantité d'air.

M. Berthelot (4) a également étudié l'huile de térébenthine ozonisée. Il a trouvé qu'elle

(1) *Chemical Society Journal*, (2), i, 1863, p. 100.

(2) Gmelin's *Chemistry*, t. XIV.

(3) *Philosophical Magazine*, 1858.

(4) Il sera très-intéressant, en lisant ce mémoire, d'avoir sous les yeux les conclusions que M. Berthelot a tirées de ses propres expériences sur le principe oxydant de l'essence de térébenthine ; nous les transcrivons ici textuellement :

« En résumé, l'essence contient réellement de l'oxygène actif dont l'action est indépendante de l'oxygène de l'air ; cet oxygène est tout à fait distinct de l'oxygène dissous. De plus, il possède des propriétés fort différentes de celles que présente l'oxygène dans les globules du sang ; car ce dernier est déplaçable par un autre gaz et l'oxygène actif ne l'est point. On est ainsi conduit à penser que l'oxygène actif contenu dans l'essence s'y trouve contenu dans une combinaison peu stable.

Cette combinaison n'a pu être isolée de façon à acquérir une certitude complète relativement à son existence. Mais on peut s'en former une idée par voie de comparaison.

Le composé dont on peut à plus juste titre rapprocher cette combinaison serait l'acide hypoazotique, en tant que, formé par l'union de l'oxygène et du bioxyde d'azote, et apte à oxyder un grand nombre de corps que l'oxygène libre ne pourrait oxyder.

On remarquera que l'essence peut contenir de l'oxygène sous trois formes :

1° De l'oxygène simplement dissous et déplaçable par un autre gaz ;

2° De l'oxygène engagé dans une combinaison peu stable et apte à se porter sur certaines matières suroxydables, telles que l'indigo et le pyrogallate de potasse ;

3° De l'oxygène définitivement combiné sous forme de composés résineux privés de la propriété d'agir sur l'indigo.

Ces faits jettent beaucoup de lumière sur l'action oxydante exercée par l'essence non-seulement à l'éta isolé, mais aussi avec le contact de l'air.

En effet, l'action oxydante exercée dans ce dernier cas ne peut être envisagée comme un problème d'en-

oxyde immédiatement le pyrogallate de potasse ou le mercure. Dans le cas du mercure, il se forme une poudre noire qui paraît être du sous-oxyde.

Comme nous le montrerons bientôt, l'huile de térébenthine ozonizée donne également une poudre noire lorsqu'on la laisse en contact avec de l'oxyde rouge de mercure.

M. Berthelot a aussi reconnu que l'huile de térébenthine ozonisée perd ses propriété oxydantes par l'ébullition ou par l'agitation dans un flacon bouché avec des substances désoxydantes, telles que l'indigo, le pyrogallate de potasse, etc.

Enfin, de certaines données quantitatives qu'il a obtenues, M. Berthelot a été amené à conclure que « l'oxygène actif est dans un état de combinaison analogue à celui de l'oxygène *transférable* de l'acide hypoazotique » (1).

Bref, le mémoire de M. Berthelot est peut-être le plus important de tous ceux qui ont été publiés sur cette question, toutes ses conclusions découlant presque nécessairement des faits observés.

D'après tous les renseignements que nous avons pu nous procurer, on n'a pas étudié jusqu'à ce jour l'influence des déshydratants sur l'huile de térébenthine, au moins au point de vue de l'oxygène actif.

Comme on le verra dans le cours de ce mémoire, nous avons fait des expériences dans cette direction et nous avons trouvé que les désoxydants, de même que les déshydratants, détruisent cet ozone *hypothétique* de l'huile de térébenthine oxydée.

Ces expériences et celles de M. Berthelot, que nous avons répétées, nous ont convaincu que l'oxygène actif n'est pas simplement dissous dans l'huile ou légèrement fixé dans ce liquide, mais qu'il y est, au contraire, intimement uni à un hydrocarbure avec lequel il forme une combinaison chimique réelle, bien définie, et soumise aux lois ordinaires.

Nous ne nous arrêterons pas à citer les expériences de beaucoup d'autres savants qui soutiennent généralement l'opinion de la formation de l'ozone lorsque l'huile de térébenthine subit l'oxydation ; mais nous croyons intéressant d'attirer l'attention sur deux mémoires de H. Fudakowski (2), résumés dans ce journal (3) en juin, août et septembre de l'année dernière.

Marchant dans les errements de Schœnbein, Fudakowski décrit diverses expériences dans lesquelles il montre que les pétroles [bouillant de 30 à 100 degrés et au-dessus (poids spécifique à 22 degrés = 0.67 — 0.68)], en contact avec l'air et dans certaines conditions de chaleur et de lumière, ne *s'ozonisent* pas, mais communiquent à l'air du récipient les propriétés de l'ozone.

E. Schær, à l'occasion du mémoire de Fudakowski, avance entre autres choses que, lorsque l'huile de térébenthine est distillée avec de l'eau et en présence de beaucoup d'air, l'eau *distillée* présente les réactions du peroxyde d'hydrogène, tandis que l'huile *distillée* contient de l'ozone.

Quant à l'eau *du résidu*, il dit qu'elle lui a donné également les réactions du peroxyde d'hydrogène.

Il se rallie enfin aux idées de Schœnbein et admet que l'huile oxydée contient les deux modifications d'oxygène précédemment décrites.

---

traînement pur et simple, provoqué par l'oxydation simultanée de l'essence, car l'expérience prouve que l'essence oxydée jouit précisément des propriétés oxydantes voulues, indépendamment de l'oxygène de l'air, ce qui autorise à la regarder comme l'intermédiaire nécessaire de l'oxydation. Cette conjecture, fort vraisemblable, explique tous les phénomènes sans autre hypothèse. Elle écarte également l'opinion d'après laquelle l'oxygène, en agissant sur l'essence, acquerrait les propriétés de l'ozone.

C'est là une supposition qu'aucun fait connu jusqu'ici ne vient appuyer et qui n'est encore nécessaire à l'explication d'aucun phénomène. Mais le plus saillant, celui d'un composé organique oxydable, doué de propriétés oxydantes vis-à-vis d'autres composés organiques et apte à leur transmettre l'oxygène de l'air que ceux-ci n'absorberaient pas directement, n'en subsiste pas moins avec des caractères nouveaux propres à le préciser et à lui assigner sa physionomie véritable.

(1) *Annales de chimie et de physique* (3), t. LVIII, p. 426 ; *Répertoire de chimie pure*, t. IV, p. 259.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vi, t. CDVI, p. 410. — *Idem*, t. CVI, p. 109.

(3) *Journal of the chemical Society.*

Nous notons ici ces résultats avant de citer nos propres expériences, afin qu'on puisse voir qu'ils ne sont pas entièrement concordants avec ceux que nous avons obtenus.

En commençant notre travail, il y a environ deux ans, nous cherchâmes d'abord à acquérir des notions exactes sur le pouvoir absorbant pour l'oxygène de corps analogues à l'essence de térébenthine.

Dans ce but, nous plaçâmes ces liquides dans un tube gradué contenant de l'oxygène ou de l'air, et nous lûmes les volumes de gaz de temps en temps.

Nous pûmes constater de cette manière que l'éther, l'huile de naphte, l'huile de térébenthine et d'autres corps analogues absorbent rapidement l'oxygène de l'air ou l'oxygène pur.

Quelques centimètres cubes de naphte absorbèrent 25 centimètres cubes d'oxygène en trente-six jours, totalité de l'oxygène en présence.

L'huile de térébenthine (à l'abri des rayons solaires) absorba $10^{cc}.55$ d'oxygène en quatorze jours totalité de ce gaz en présence dans l'expérience.

La benzine n'absorba pas trace d'oxygène en quarante jours. D'autres expériences furent faites dans ce sens avec les huiles de bergamote, de camomille, de carvi, de girofle, de genièvre, de citron, de copahu, de cubèbe, etc.

Les nombres donnés dans le tableau ci-dessous ne doivent pas être pris comme indiquant le pouvoir absorbant relatif pour l'oxygène de ces diverses substances ; les expériences ayant été faites dans des conditions différentes, les unes sous l'influence solaire, les autres en dehors de cette influence.

SUBSTANCES ÉTUDIÉES.	CENTIMÈTRES CUBES D'OXYGÈNE ABSORBÉ.	DURÉE DE L'EXPÉRIENCE, EN JOURS.	MOYENNE D'ABSORPTION, PAR JOUR.
Huile de carvi	18 de l'oxygène.	Six jours.	3
— de bergamote	12 —	Quatre jours.	3
— de genièvre	5 —	Deux jours.	2.5
— de cubèbe	4 —	*Idem.*	2
— de citron	16 —	Treize jours.	1.2
— de naphte	25 —	Trente-trois jours.	0.7
— de térébenthine, au soleil, (*a*).	220 —	Six jours.	36.6
— de térébenthine, à l'ombre, (*b*).	20 —	Trente-six jours.	0.6
— — — (*c*).	10 de l'air.	Quatorze jours.	0.75
Camomille	6 de l'oxygène.	Onze jours.	0.55
Éther absolu (*a*)	6.5 —	Trente-quatre jours	0.19
— — (*b*)	6.5 de l'air.	*Idem.*	0.19

Ces corps, après absorption d'une quantité connue d'oxygène, étaient agités avec une solution d'amidon et d'iodure de potassium.

Ils développaient invariablement la coloration bleue bien connue, mais plus ou moins rapidement.

Il est remarquable que cette coloration ne prend pas immédiatement naissance, comme cela devrait se faire si les liqueurs contenaient de l'ozone en dissolution.

Ainsi, par exemple, avec l'essence de bergamote qui avait absorbé 12 centimètres cubes d'oxygène, il n'y eut pas trace de coloration pendant quelques minutes ; mais bientôt la liqueur passa graduellement du bleuâtre au bleu opaque. Ce même phénomène se présenta dans la plupart des cas.

Il était évident dès lors qu'il existait dans l'huile oxydée un agent possédant des propriétés analogues à celles de l'ozone.

L'existence de cet agent dans ces divers composés oxydés fut constatée en les exposant au soleil avec une solution d'iodure de potassium dans des tubes dont l'extrémité ouverte était bouchée avec du papier. Avec l'éther, les huiles de naphte, de térébenthine, de carvi, il se

produisit *presque immédiatement* une couche jaunâtre entre les deux liquides, ce qui démontrait bien que ces liquides contenaient un agent actif d'oxydation ou au moins que cet agent s'y développait rapidement.

Dans d'autres cas, la réaction ne se manifestait qu'au bout d'un certain temps ; mais toujours elle avait lieu, et l'on pouvait la rendre très-sensible à l'aide d'une solution d'amidon.

On obtenait encore des résultats tout aussi concluants en chauffant à 70° centigrades, au bain-marie, ces diverses substances oxydées dans des tubes dont on fermait l'extrémité ouverte avec un morceau de papier imprégné d'amidon et d'iodure de potassium. Mais c'est surtout en mélangeant les corps et la solution d'essai dans des verres de montre que la réaction était la plus nette.

Les essences de térébenthine et de carvi nous ayant donné les meilleurs résultats, c'est sur ces substances que portèrent nos investigations.

Afin d'étudier plus facilement la nature de l'agent actif, nous essayâmes d'en obtenir un courant. A cet effet, nous fîmes passer de l'air sur des fragments de verre mouillés d'huile de térébenthine et placés dans un tube à combustion dont une extrémité étirée plongeait dans une solution d'amidon et d'iodure de potassium. L'expérience dura trois quarts d'heure. Cependant, aucune coloration ne se manifesta dans la *liqueur-réactif*. On n'obtint pas de meilleurs résultats en substituant à l'air 300 centimètres cubes d'oxygène, ni en chauffant légèrement l'air dans une autre expérience qui dura trois heures. Les essences de carvi et de cubèbe se comportèrent comme l'essence de térébenthine.

Alors nous opérâmes plus en grand et d'une manière un peu différente. Nos expériences portèrent sur les huiles de térébenthine et de carvi. Les fragments de verre pouvaient retenir 10 centimètres cubes de liquide ; l'air était cette fois saturé d'humidité ; le courant fut maintenu pendant huit heures, à raison de deux bulles par seconde ; enfin, comme réactif, au lieu de la solution d'essai précédente, nous employâmes un papier imprégné d'amidon et d'iodure de potassium, et fraîchement préparé. Nous observâmes seulement une très-faible teinte bleue à l'extrémité du papier opposée au courant.

Et cependant, si l'on place les essences dans des verres de montre et le papier réactif audessus, ce dernier devient rapidement bleu.

Soit qu'une lente évaporation soit nécessaire, soit que les résultats négatifs précédents tiennent à l'état de dilution de l'agent actif dans l'air, il est évident qu'un courant de cet agent ne peut être obtenu par la méthode indiquée plus haut.

De nouvelles expériences furent faites pour reconnaître si l'ozone prend naissance ou non dans l'atmosphère en contact avec l'huile de térébenthine et de carvi exposées à l'air.

Nous indiquons brièvement ci-dessous les résultats obtenus.

Les essences de térébenthine et de carvi n'exercèrent aucune action sur les papiers imprégnés d'acétate de plomb ou de sulfate de manganèse exposés au-dessus d'elles sous leur influence pendant plusieurs jours. Elles furent également sans action sur des solutions d'acétate de plomb et de sulfate de manganèse avec lesquelles on les laissa en contact pendant plusieurs mois. Mais des solutions d'acide chromique et sulfurique devinrent violettes lorsqu'on les plaça dans les mêmes conditions que les solutions d'acétate de plomb et de sulfate de manganèse.

Cela suffisait à nous indiquer que dans l'oxydation de ces huiles sous l'influence de l'air, il se produit un agent qui ressemble à l'ozone ou au peroxyde d'hydrogène à ce point de donner la réaction caractéristique de ces deux corps avec la solution d'iodure de potassium et d'amidon, et avec l'acide sulfurique et l'acide chromique la coloration violette du peroxyde d'hydrogène.

Comme nous l'avons déjà dit précédemment, il est généralement affirmé que ces huiles forment de l'ozone, le dissolvent sans s'y combiner et peuvent le céder à d'autres substances.

Le docteur Fox, dans un opuscule sur l'ozone, l'affirme aussi d'une manière très-positive : « Les térébenthines ordinaires, dit-il, contiennent quelquefois 50 pour 100 d'ozone ou de peroxyde d'hydrogène. »

Nous allons, à notre tour, prouver d'une manière très-positive que l'huile de térébenthine ne contient jamais d'ozone.

Une quantité considérable d'essence, vendue sous le nom d'*essence de térébenthine redistillée*, fut placée dans une bouteille avec un égal volume d'eau ; puis on fit passer au travers de ce liquide un courant d'air très-lent pendant un grand nombre d'heures ; enfin on abandonna le tout à l'action de l'air dans un vase large et peu profond pendant plusieurs jours.

La partie aqueuse isolée donna :

1° Avec la solution d'iodure de potassium et d'amidon, une coloration bleue immédiate ;
2° Avec une solution de permanganate de potasse, un précipité de peroxyde de manganèse ;
3° Avec l'acétate de plomb, rien ;
4° Avec le sulfate de manganèse, rien ;
5° Avec un mélange d'acides chromique et sulfurique, coloration violette au bout de quelque temps.

Cet agent actif donc, quel qu'il soit, est soluble dans l'eau ; ce ne peut être d'ailleurs du peroxyde d'hydrogène, malgré sa réaction avec l'acide chromique, puisque l'ébullition ne le détruit pas, comme nous le verrons plus loin.

L'essence isolée de la partie aqueuse fut lavée cinq ou six fois à l'eau, puis essayée avec la solution d'iodure de potassium et d'amidon, et avec l'acide chromique ; l'un et l'autre de ces réactifs donnèrent une réaction très-nette.

Ces expériences ayant été répétées avec l'essence de térébenthine, qui avait absorbé 31 centimètres cubes d'oxygène, et avec de l'essence de carvi, on obtint les mêmes résultats que précédemment.

Dès lors, il était évident que si l'agent actif était du peroxyde d'hydrogène, il était fixé à l'huile de manière à pouvoir résister à l'action dissolvante de l'eau, quelque énergiques que fussent les lavages, ou qu'il se formait sous l'influence de l'acide sulfurique, ou enfin que l'essence le reformait après lavage à l'eau par une nouvelle et rapide oxydation.

Pour essayer la valeur de cette dernière hypothèse, nous recommençâmes les expériences précédentes avec la liqueur aqueuse et l'essence correspondante, mais en opérant cette fois dans le vide.

A cet effet, nous employâmes un flacon de Woolf ; l'une des tubulures fut mise en communication avec une machine pneumatique ; à l'autre, on attacha une burette contenant le corps soumis à l'expérience. Il s'agissait alors d'introduire dans l'appareil la solution d'iodure de potassium et d'amidon, d'y faire le vide et d'y laisser ensuite couler le liquide à essayer. On ne trouva aucune différence entre les réactions ainsi obtenues et celles qu'on avait observées dans l'air.

La conclusion à tirer de là était que l'essence de térébenthine oxydée sous l'action de l'air et de l'humidité renferme encore, même après lavages, un agent oxydant qui présente les réactions du peroxyde et que ces réactions ne sont pas produites par l'action du mélange des acides sulfurique et chromique sur l'ozone, etc.

Nous devons dire ici que la solution aqueuse avait toujours un caractère acide dû probablement à la présence d'acides acétique et formique produits dans l'oxydation de l'essence.

Après avoir répété ces expériences un grand nombre de fois avec l'essence de térébenthine et l'essence de carvi (l'acide chromique ne fut pas employé comme réactif avec l'essence de carvi), nous nous occupâmes d'étudier l'influence de corps tels que le peroxyde de plomb, le peroxyde de manganèse, l'hyposulfite de soude.

Nous mîmes dans un flacon environ une once ($28^{gr}.349$ ou $31^{gr}.103$) d'essence oxydée avec du peroxyde de manganèse pur et récemment précipité ; puis nous abandonnâmes le tout au repos pendant vingt-quatre heures. Après ce temps, on filtra dans deux bouteilles contenant une solution d'amidon et d'iodure de potassium, et dans l'une desquelles on avait fait le vide. Aucune coloration ne se manifesta pendant quelques heures, tandis que l'essence primitive produisait une coloration immédiate.

Après douze heures, le mélange placé dans l'air avait une teinte violette très-distincte ; l'autre, dans le vide, n'avait pas changé d'une manière appréciable. Après trente-six heures, le premier mélange était très-nettement bleu, le deuxième était à peine légèrement teinté. Cette légère teinte tenait peut-être à ce fait, qu'au bout de trente-six heures le vide n'était

plus parfait ; peut-être aussi provenait-elle de l'eau seulement (ce dernier point est réservé pour des recherches futures).

Ainsi donc, l'agent actif est détruit par le peroxyde de manganèse ; mais il se reforme au contact de l'air.

Une simple filtration de l'essence à travers une couche de peroxyde de manganèse n'est pas suffisante pour détruire totalement l'agent actif.

Avec le peroxyde de plomb, on n'obtint pas de résultats aussi décisifs qu'avec le peroxyde de manganèse ; il semble cependant détruire le principe actif, car l'essence qui a été soumise à son action ne donne aucune coloration avec la solution d'amidon et d'iodure de potassium ; mais si l'on attend une heure environ, la coloration se produit.

Quoique nous ne puissions répondre de la pureté de l'oxyde de plomb employé, cependant on peut penser que le résultat obtenu est dû à une autre réaction.

Il est reconnu que l'essence de térébenthine ozonisée ramène le peroxyde de plomb à l'état de protoxyde ; mais il est tout aussi vrai que le protoxyde entraîne l'oxydation de l'essence. On peut donc supposer que ces deux phénomènes se sont produits dans l'expérience précédente et que le protoxyde de plomb a communiqué à l'essence un plus grand pouvoir absorbant pour l'oxygène.

L'action de l'hyposulfite de soude sur l'essence paraît encore moins marquée, car si l'essence est agitée avec une solution normale d'hyposulfite de soude, abandonnée en contact avec ce corps pendant un quart d'heure et enfin séparée et lavée à l'eau, elle ne donne tout d'abord aucune coloration avec la solution d'iodure de potassium et d'amidon ; mais l'effet se produit au bout de quelques minutes.

Il faut conclure de là que si les effets oxydants de l'essence de térébenthine sont attribués à l'oxygène qui s'y est fixé, cet oxygène doit être beaucoup plus stable que l'ozone ordinaire qui est si rapidement détruit par l'hyposulfite.

Nous avons avancé que lorsque l'essence oxydée est chauffée en présence de l'air et de l'eau, l'agent actif non-seulement n'est pas détruit, mais se trouve considérablement accru.

De nombreuses expériences faites dans cette direction nous ont convaincu que l'agent actif n'est ni l'*ozone*, ni le protoxyde d'hydrogène, mais un principe oxygéné dérivé du terpène $C^{10}H^{16}$.

Nous distillâmes une quantité considérable d'essence du commerce additionnée d'un égal volume d'eau. Après qu'une certaine quantité eut distillé, nous arrêtâmes l'opération et classâmes les produits comme il suit pour les examiner :

A. — Résidu de l'essence.

B. — Résidu de la solution aqueuse.

C. — Essence distillée.

D. — Eau distillée.

Le résidu de l'essence qui, *en raison de sa nature*, pouvait à peine contenir soit de l'ozone, soit du peroxyde d'hydrogène, donna encore, après la longue ébullition qu'il avait subie, de fortes réactions avec l'iodure de potassium et avec l'acide chromique, même lorsqu'on l'eut lavé à l'eau et filtré dans une bouteille vide d'air.

Le résidu de la solution aqueuse était fortement acide et donna les deux réactions avec beaucoup d'intensité.

L'essence et l'eau distillée furent sans action sur la solution d'amidon et d'iodure de potassium, et sur l'acide chromique. Mais lorsque l'essence fut restée pendant quelque temps au contact de l'air et de l'eau, elle donna une faible réaction avec la liqueur d'iodure de potassium et d'amidon.

Ces expériences furent répétées avec l'essence de carvi, mais on n'employa pas avec celle-ci l'acide chromique comme réactif. Les résultats furent les mêmes qu'avec l'essence de térébenthine.

Dans une autre expérience, on fit passer un courant d'anhydride carbonique à travers l'appareil distillatoire et l'on maintint ce courant jusqu'à refroidissement. Alors on versa dans

l'alambic la liqueur d'iodure de potassium et d'amidon : immédiatement on obtint une forte réaction.

Il se trouva donc ainsi établi que le principe actif n'est ni de l'ozone, ni de l'eau oxygénée, mais un corps dérivé de l'essence par l'action de l'air et peut-être de l'eau. Il fut aussi constaté que ce composé a un point d'ébullition plus élevé que celui de l'essence de térébenthine, puisqu'il n'en passe pas trace à la distillation. En outre, il n'est pas possible d'admettre que ce soit de l'ozone ; on a tout lieu de croire, en effet, que le courant d'acide carbonique suffirait à l'expulser.

Nous allons maintenant décrire les expériences qui nous ont conduit à nous convaincre que ce corps est un oxyde d'essence de térébenthine monohydraté $C^{10}H^{16}OH^2O$.

M. Berthelot a montré que, à 100 degrés, l'essence de térébenthine donne avec le chlorure de zinc un corps connu sous le nom de cymène ($C^{10}H^{14}$) et du gaz hydrogène, et le docteur Wright a montré que, sous l'action des agents oxydants, certains *terpènes* subissent la réaction $2C^{10}H^{16} + O^2 = 2C^{10}H^{16}O$ et que les corps résultants présentent une grande similitude avec certains isomères du camphre et se dédoublent rapidement sous l'influence d'agents déshydratants en *cymène* et en *eau* (1).

$$C^{10}H^{16}O = H^2O + C^{10}H^{14} + H^2O.$$

Si donc le corps qui possède les propriétés analogues à celles de l'ozone est de l'oxyde de *terpène* ou son hydrate, la distillation avec le chlorure de zinc doit le détruire.

En conséquence, nous distillâmes avec le chlorure de zinc une certaine quantité d'essence présentant fortement la réaction de l'huile ozonisée.

Vers 100 degrés, le chlorure devint visqueux et commença à tourner au rougeâtre.

A 104°.5, une action se manifesta ; des bulles se formèrent, mais rien ne distilla.

De 158 à 166 degrés, il passa un hydrocarbure quelque peu laiteux ; une bonne partie de l'essence distilla de cette manière. Puis la distillation se ralentit, tandis que la température s'élevait peu à peu jusque vers 182 à 187 degrés.

En ce moment, le liquide passant rapidement, on changea le récipient destiné à recueillir les produits de la distillation. Entre cette température (187 degrés) et 201, presque tout le liquide distilla ; il ne resta dans l'appareil distillatoire qu'une masse résineuse, demi-fluide, brun sombre, qu'on sépara du chlorure de zinc par des lavages à l'eau.

Ni les produits qui avaient passé à la distillation, ni le résidu ne donnèrent la réaction de l'ozone avec la solution d'iodure de potassium ou avec l'acide chromique, même après quarante-huit heures.

Une partie du liquide qui avait passé à la distillation fut redistillée et donna un produit bouillant de 158 à 159 degrés. Une fois ce degré atteint, la température resta constante et presque tout le liquide distilla.

Le résidu et le liquide distillé obtenus furent sans action sur la solution d'iodure de potassium et d'amidon, même après un repos de soixante heures.

En examinant au bout de ce temps la portion distillée, on aperçut de beaux cristaux plumeux et en forme d'aiguilles flottant dans l'essence ; mais leur nombre ne s'accrut pas en plaçant le liquide dans un mélange réfrigérant, et même après cet essai la réaction caractéristique ne se manifesta pas.

Une nouvelle portion de l'huile primitive (n'ayant encore subi aucune action) fut distillée dans un rapide courant d'air.

On obtint un liquide clair d'abord, mais qui devint laiteux par le refroidissement et donna les réactions caractéristiques du corps actif avec la solution d'iodure de potassium et d'amidon, et avec l'acide chromique ; le résidu se comporta de même.

Il fut constaté, en outre, que lorsque l'essence est distillée en présence de l'eau, le produit obtenu, bien que ne contenant aucune trace du principe actif, donne cependant des indices de sa présence lorsqu'on l'abandonne pendant quelque temps au contact de l'air.

C'est ainsi que, dans une expérience, le liquide distillé, abandonné à lui-même pendant

---

(1) *Chemical News*, t. XXIX, p. 739.

trois semaines, donna les réactions du principe actif avec une grande intensité. En le redistillant avec de l'eau, on obtint les mêmes résultats.

Il fut établi encore par l'expérience que l'agent actif développé par le repos est le même que celui contenu dans l'essence génératrice, ces deux agents ayant absolument les mêmes propriétés.

Après avoir prouvé qu'en chauffant l'essence oxydée avec le chlorure de zinc on détruit ce principe actif si semblable à l'ozone, nous cherchâmes à démontrer que cet effet n'était pas dû à la chaleur seule.

Pour cela, nous le chauffâmes à 75 degrés avec du chlorure de zinc, puis à la même température, mais sans chlorure. Dans le premier cas, le principe fut totalement détruit; dans le second cas, au contraire, il ne fut en aucune manière altéré. L'expérience était évidemment des plus concluantes.

Nous étudiâmes ensuite l'action d'autres déshydratants et désoxydants sur l'essence de térébenthine. Le chlorure de calcium fondu ne détruisit pas l'agent actif ni à 100 degrés, ni même à 138 degrés; il nous parut avoir peu d'action sur l'huile, quoiqu'elle devînt rouge et présentât l'apparence de l'ébullition à cette température.

Entre 100 et 110 degrés, la soude caustique détruisit l'agent actif, se fondit en une masse rouge et communiqua à l'huile, d'une manière très-intense, cette même coloration, qui disparut presque totalement par des lavages à l'eau.

De l'huile de térébenthine, dans laquelle on avait laissé pendant quatorze jours des morceaux d'acide phosphorique vitreux, donna encore après ce temps une forte coloration avec l'iodure de potassium et l'amidon, mais sensiblement moins intense que celle donnée par l'essence primitive.

A 121 degrés, l'acide phosphorique vitreux détruisit l'agent actif; la liqueur devint rouge et présenta à cette température une apparence d'ébullition.

L'acide phosphorique anhydre, chauffé avec l'essence, produisit une action très-énergique : il éleva fortement la température et détruisit le principe actif.

Le sodium le détruisit également; il se forma en même temps des flocons rouges, tandis que le métal restait parfaitement brillant.

Parmi les substances désoxydantes, le pyrogallate de potasse et le protosulfate de fer nous parurent agir avec beaucoup d'énergie.

En chauffant doucement l'essence avec du protosulfate de fer additionné d'une goutte d'acide chlorhydrique, on obtint une coloration rouge sang très-foncée.

Dans toutes ces expériences, l'huile était d'abord soumise aux réactifs, puis séparée après l'action et enfin lavée avec une grande quantité d'eau. On essayait ensuite l'action de la solution d'iodure de potassium et d'amidon sur le produit résultant.

Lorsque l'agent avait été détruit et que l'on n'obtenait aucune coloration, l'addition d'une petite quantité de l'huile primitive et inaltérée déterminait la coloration. C'était la preuve que les lavages à l'eau avaient été suffisants pour éliminer ce qui pouvait empêcher la réaction sur l'iodure de potassium, etc.

Résumant les faits précédents, nous voyons que l'huile de térébenthine exposée à l'action de l'air ou de l'oxygène humide s'oxyde et produit un agent qui ressemble à l'ozone et au peroxyde d'hydrogène par son action sur l'iodure de potassium.

Cet agent possède en outre, avec le peroxyde d'hydrogène, cet autre caractère commun de produire une coloration dans l'acide chromique additionné d'acide sulfurique.

Il est soluble dans l'eau, mais, différant en cela du peroxyde d'hydrogène, il reste en solution même après une longue ébullition.

Il est détruit par le peroxyde de manganèse, comme l'est aussi le peroxyde d'hydrogène; mais il possède plus de stabilité que ce dernier, puisqu'il résiste avec une certaine énergie à l'action de l'hyposulfite de soude et à des températures de beaucoup supérieures à celle de l'ébullition de l'eau. En outre, après avoir été détruit par le peroxyde de manganèse, il se reforme sous l'action de l'air et de l'humidité.

Enfin cet agent, si semblable à l'ozone, est décomposé à la température de l'ébullition de

l'essence de térébenthine (160 degrés), et, en présence du chlorure de zinc, il est détruit à des températures insuffisantes pour altérer l'ozone et le peroxyde d'hydrogène.

Certains autres agents désoxydants ou déshydratants le décomposent également.

La proportion de cet agent augmente dans l'essence à 100 degrés et en présence de l'eau ; mais l'essence qui passe à cette température n'en contient pas trace ; il suffit toutefois d'une simple exposition de cette dernière à l'air pour y développer le principe actif avec toutes les propriétés qu'il possède dans l'essence primitive.

On attribue généralement à l'huile de térébenthine le pouvoir d'ozoniser l'air en contact avec elle et de dissoudre une certaine proportion de l'ozone ainsi formé. Cette opinion avait pour base l'action des vapeurs d'essence sur l'iodure de potassium, action analogue à celle si bien connue de l'ozone sur le même réactif. Mais aujourd'hui, on doit rapporter ce phénomène à ce produit d'une nature particulière qui se forme lors de l'évaporation et de l'oxydation de l'essence. Quant à l'huile qui a été soumise à l'action du peroxyde de manganèse, du chlorure de zinc ou des autres corps reconnus comme destructifs du principe actif, elle perd pour un temps le pouvoir d'ozoniser l'air jusqu'à ce qu'elle ait reformé ce principe actif sous l'influence de l'air et de (l'humidité ?).

Comme nous l'avons déjà dit, E. Schær, à l'occasion du mémoire de Fudakowski sur l'oxygène actif, a avancé que, lorsqu'on distille de l'essence de térébenthine en présence de l'eau et d'une grande quantité d'air, l'eau distillée et celle du résidu contiennent du *peroxyde d'hydrogène*, tandis que l'huile distillée *contient de l'ozone*.

Dans nos expériences, pour la plupart avant la publication de Schær, nous trouvâmes que, en distillant l'essence avec de l'eau à 100 degrés et simplement en présence de l'air contenu dans *le flacon* employé, on obtenait un produit aqueux et un produit huileux qui n'exerçaient aucune action sur l'iodure de potassium ou l'acide chromique, ni instantanément ni au bout de quelques heures.

La liqueur huileuse et la liqueur aqueuse restées dans l'alambic donnèrent, au contraire, une réaction énergique.

Dans une autre distillation, où l'on opéra sur une quantité considérable d'essence en présence de l'eau et en faisant passer un courant d'air rapide dans l'appareil, on obtint des résultats identiques aux précédents, avec cette différence, toutefois, que l'essence distillée donna une coloration avec l'iodure de potassium et l'amidon en moins d'une demi-heure, tandis que, dans les précédentes expériences où l'on avait opéré en présence d'une moins grande quantité d'air, la coloration ne s'était produite qu'au bout de plusieurs heures.

Les différences entre nos expériences et celles de Schær peuvent provenir, peut-être, ou de la nature de l'essence ou de la quantité d'air employées. Nous ne pensons pas que la température ait eu aucune influence. Cependant, cela peut être ; mais nous sommes convaincu que les réactions fournies par les liqueurs de Schær étaient dues à la présence du protoxyde de térébenthine monohydraté $C^{10}H^{16}OH^2O$ ou d'un composé très-analogue, et non à la présence de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène.

Par des expériences actuellement en voie d'exécution, nous espérons pouvoir établir d'une manière rigoureuse et la composition et la constitution de ce produit d'oxydation si intéressant de l'essence de térébenthine, indiquer avec plus de précision les circonstances de sa production et même le retirer synthétiquement du terpène ou du cymène, etc.

Pour le présent, nous ne pouvons que nous borner à des conjectures sur sa nature.

Notre opinion est, comme nous l'avons déjà dit, que le corps en question peut se formuler $C^{10}H^{16}OH^2O$.

Cette formule, en effet, se prête à l'explication des phénomènes observés.

1° En perdant H^2O, cette formule deviendrait $C^{10}H^{16}$; on a vu, en effet, que l'acide sulfurique produit par son action sur l'huile oxydée un composé qui donne avec l'acide chromique une coloration violette ;

2° En enlevant $2H^2O$, on obtiendrait $C^{10}H^{14}$ (cymène). Le chlorure de zinc détruit l'agent actif. Or, $C^{10}H^{14}$ (cymène) est un produit de l'action de ce déshydratant sur l'essence $C^{10}H^{16}O$;

3° En perdant O, le composé résultant serait formulé $C^{10}H^{16}H^2O$. Les produits désoxydants,

comme le pyrogallate de potasse, etc., détruisent également l'agent actif. C'est d'ailleurs un fait connu, que $C^{10}H^{16}OH^2O$ est quelque peu soluble dans l'eau.

Toutes ces données viennent à l'appui de notre hypothèse.

Note I^re^. — Nous indiquerons ici deux réactions particulières qui ont rapport à l'essence de térébenthine oxydée.

En novembre 1873, on mélangea quelques grammes d'oxyde de mercure avec 10 centimètres cubes d'essence de térébenthine quelque peu oxydée, assez oxydée pour donner une forte coloration avec l'iodure de potassium et l'amidon. Le mélange fut placé dans une bouteille fermée avec un bouchon de liége et abandonné à lui-même pendant plusieurs mois. L'oxyde de mercure perdit peu à peu sa brillante couleur jaune, brunit, et, finalement, devint d'une couleur ardoisée sur les parois de la bouteille; l'oxyde était complétement noir.

M. Berthelot avait déjà avancé que l'essence de térébenthine oxydée agit sur le mercure métallique et le transforme en une poudre noire qu'il suppose être du sous-oxyde.

En essayant après filtration l'essence qui avait été exposée à l'action de l'oxyde de mercure, on trouva qu'elle avait perdu la propriété de colorer la solution d'iodure de potassium et d'amidon.

En supposant que le produit noir soit du sous-oxyde de mercure, comment expliquer sa production ?

En représentant l'agent actif de l'huile de térébenthine par la formule $C^{10}H^{16}OH^2O$, la réaction suivante peut être obtenue :

$$2HgO + C^{10}H^{16}\overset{+}{O}.H^2O = Hg^2O + \overset{+}{O}\overset{-}{O} \text{ ou } O^2 + C^{10}H^{16}H^2O.$$

Si les choses se passent ainsi, cette réaction serait analogue à celle que Schœnbein discutait en 1858, à savoir la formation simultanée du peroxyde et du protoxyde de plomb, lorsque l'essence ozonisée ou le peroxyde d'hydrogène agissent sur l'acétate de plomb. Le peroxyde étant supposé produit d'abord, il explique ainsi la réduction :

$$H^2O\overset{+}{O} + PbO\overset{-}{O} = H^2O + PbO + O^2.$$

La réaction du peroxyde d'hydrogène sur l'ozone s'exprime de la même manière :

$$H^2O\overset{+}{O} + O^2\overset{-}{O} = H^2O + O^2 + O^2.$$

L'expérience suivante semble se rattacher intimement aux précédentes.

On plaça de l'huile de térébenthine oxydée dans une petite éprouvette et on l'additionna de son volume d'eau acidulée par l'acide sulfurique.

Puis, après avoir attaché aux extrémités des fils conducteurs d'une petite pile au bichromate des électrodes lamelliformes en platine, on disposa le tout de manière que ces électrodes plongeassent au-dessous de la surface de l'eau qui fut alors décomposée.

Au bout de deux heures, on sépara l'huile, on la lava soigneusement avec de l'eau et on l'essaya avec la solution d'amidon et d'iodure de potassium.

Pendant la première demi-heure, elle ne donna pas la plus légère coloration, tandis que l'essence primitive se colorait instantanément au contact du même réactif. Il n'est pas impossible que la petite quantité d'ozone qui accompagne la décomposition de l'eau par la pile ait réduit l'essence oxydée.

$$C^{10}H^{16}O.H^2O + O^2\overset{-}{O} = C^{10}H^{16}.H^2O + O^2 + O^2.$$

H. Fudakowski, dans son précédent mémoire, dit que le pétrole absorbe l'ozone provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le permanganate de potasse ; mais qu'il ne se colore pas immédiatement avec l'iodure de potassium.

Cependant, ajoute-t-il, après vingt-quatre heures, le pétrole communique à l'eau les propriétés de l'ozone.

Dans la seconde partie de ce mémoire, nous espérons donner quelques faits à l'appui des deux réactions que nous venons d'indiquer ici brièvement.

Note II. — Dans la discussion qui suivit la lecture de ce mémoire, le docteur Odling fit remarquer qu'il n'était pas prouvé que le peroxyde d'hydrogène fût plus soluble dans l'eau que l'essence, et que, par conséquent, il était possible que les lavages n'atteignissent pas le but. Il fit remarquer, en outre, qu'on ne savait pas encore quelle pouvait être l'action du chlorure de zinc sur le peroxyde d'hydrogène.

La vérité est que le peroxyde d'hydrogène semble un composé plus stable qu'on ne le croit généralement. En effet, des expériences directes nous ont prouvé que le chlorure de zinc n'a aucune action sur le peroxyde d'hydrogène à la température ordinaire ou à la température de l'ébullition.

De plus, si l'huile de térébenthine oxydée, privée du principe actif décrit plus haut, est traitée directement par le peroxyde d'hydrogène, elle n'en paraît pas garder traces après avoir été isolée et lavée à l'eau, tandis que, au contraire, les liqueurs aqueuses en contiennent encore.

DEUXIÈME PARTIE.

Dans la première partie de ce Mémoire (1) nous avons décrit plusieurs expériences tendant à montrer que l'agent actif engendré sous l'influence oxydante de l'air atmosphérique sur l'huile de térébenthine n'est pas, comme on l'admet communément, ou de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène; mais bien un produit formé synthétiquement par la combinaison de l'hydrocarbure et de l'oxygène de l'air.

Parmi les plus concluantes de ces expériences, nous devons placer en première ligne celle qui eut pour objet l'étude de l'action du chlorure de zinc sur l'agent actif à la température de 75 ou 80 degrés, c'est-à-dire à une température à laquelle l'ozone et le peroxyde d'hydrogène sont encore assez stables.

En lisant la seconde partie de notre travail, il sera bon d'avoir toujours présente à l'esprit cette action toute spéciale du chlorure de zinc et aussi cet autre fait que l'eau est impuissante à enlever l'agent actif à l'huile oxydée; on se rendra ainsi mieux compte de la valeur des conclusions que nous avons tirées de nos expériences.

Qu'on nous permette, avant d'entrer en matière, d'exposer brièvement les difficultés que présentait l'étude que nous nous proposions de faire.

Nous avions à caractériser un corps ne formant qu'une très-faible fraction de l'essence, un de ces corps qu'on appelle neutres, inapte par conséquent à entrer dans une combinaison quelconque indiquant sa nature; refusant de cristalliser quelque moyen qu'on employât, en outre très-soluble dans l'essence. On comprendra sans peine que dans l'état actuel de nos connaissances un tel composé ait rendu vaines toutes les tentatives qu'on a pu faire en vue de l'isoler. Ces quelques considérations, nous l'espérons, seront notre excuse en présence de quelques résultats peu satisfaisants auxquels nous sommes arrivés dans nos recherches sur la nature intime de ce corps.

L'eau est-elle nécessaire à l'oxydation de l'huile de térébenthine? Ce point que nous avions réservé lors de notre première communication fut élucidé par les expériences suivantes :

Nous prîmes trois tubes, A, B, C, et dans chacun nous versâmes 5 centimètres cubes d'essence de térébenthine.

Au liquide du tube A nous ajoutâmes un égal volume d'eau; nous fîmes le vide et nous fermâmes ensuite hermétiquement.

Le tube B fut également fermé hermétiquement, mais sans y avoir fait préalablement le vide; il contenait outre l'essence environ 20 centimètres cubes d'air.

Quant au tube C, il fut purgé d'air et fermé.

Ces tubes furent exposés à la lumière solaire pendant vingt-et un jours. Au bout de ce temps on les ouvrit et l'on essaya leur contenu à l'aide de la solution d'iodure de potassium et d'amidon.

A et C ne donnèrent aucune coloration pendant deux heures; B, au contraire, détermina dans le réactif la coloration bleu foncée bien connue d'iodure d'amidon.

---

(1) *Journal of the chemical Society*, June 1874. Cette première partie est ci-dessus.

Ces expériences démontrent d'une manière évidente que le principe actif résulte uniquement de l'action de l'air sur l'essence, et que l'eau n'intervient en aucune façon dans le phénomène.

M. Berthelot, dans le cours de son travail, avait reconnu que 1 atome d'huile de térébenthine absorbait 4.7 atomes d'oxygène. Il se servait comme indicateur de la solution d'indigo.

Nous essayâmes à notre tour de déterminer si la proportion de l'agent actif produit est dans un certain rapport avec la quantité d'oxygène absorbé.

Dans ce but nous fîmes en double l'expérience suivante :

Dans des tubes renversés sur l'eau, nous fîmes passer 10 centimètres cubes d'essence de tébébenthine et une certaine quantité d'oxygène; puis nous abandonnâmes le tout à lui-même sur le toit de la maison, pendant la saison d'été.

Nous constatâmes chaque jour une absorption de 28 centimètres cubes d'oxygène.

Dans un des appareils, à la fin de l'expérience, l'absorption totale s'éleva à 408 centimètres cubes; dans l'autre, à 402 centimètres cubes seulement.

Il resta en outre dans chaque éprouvette environ 9 centimètres cubes d'un gaz qui résista à l'absorption (ce n'était pas de l'hydrogène, mais bien probablement de l'acide carbonique).

Le volume de l'essence avait diminué de 5 centimètres cubes.

Il faut remarquer d'ailleurs que l'expérience amenée à ce point, l'absorbtion était encore aussi active que jamais : nos résultats n'indiquent donc pas le pouvoir d'absorption maximum de l'essence pour l'oxygène.

Il nous fut impossible de doser la proportion de l'agent actif produit et cela pour plusieurs raisons, dont la principale fut la présence dans l'eau sur laquelle reposaient les tubes de peroxyde d'hydrogène dans un grand état de dilution. Ce peroxyde d'hydrogène provenait, comme nous le verrons plus loin, de la décomposition de l'agent actif sous l'influence de l'eau.

Si nous supposons le poids spécifique de l'huile employée égal à 0.864, les 5 centimètres cubes disparus représenteraient un poids d'huile égal à 0gr.4320.

En admettant donc que l'oxygène absorbé (402 centimètres cubes = 0gr.5748) se fût combiné avec ces 5 centimètres cubes d'essence, 1 atome, $C^{10}H^{16}$, s'imposerait en chiffres ronds de 11 atomes d'oxygène.

Cette déduction évidemment ne doit être acceptée que sous réserve : elle ne repose en effet que sur cette hypothèse que tous les produits d'oxydation se sont dissous dans l'eau.

Cette hypothèse n'est pas absolument gratuite cependant : sans aucun doute, il se forme pendant le travail d'oxydation de nombreux produits solubles : du camphre de térébenthine, du protoxyde de térébenthine monohydraté, des acides acétique, formique, carbonique et encore, comme nous l'avons constaté, de l'*acide camphorique, produit nouveau d'oxydation* non encore indiqué jusqu'ici dans cette réaction.

Nous essayâmes alors l'action de l'oxygène sur le cymène préparé artificiellement, afin de voir si l'agent actif ne dériverait pas de ce corps par un phénomène d'oxydation.

Nous ne savions pas alors que la distillation du camphre ordinaire sur le chlorure de zinc ne donnait, comme on l'a démontré, qu'un produit tout à fait impur. Or dans de telles conditions notre expérience n'est pas concluante; car il n'est pas possible de déterminer dans quelle mesure on doit attribuer au cymène les résultats obtenus.

Nous prîmes environ 50 centimètres cubes de cymène préparé par la méthode ordinaire et nous le rectifiâmes deux fois sur du chlorure de zinc qui n'avait pas encore servi. Nous obtînmes ainsi un produit incolore qui ne donna aucune coloration avec la solution d'iodure de potassium et d'amidon. Mais exposé dans un tube gradué et renversé sur l'eau à l'action de l'oxygène, ce produit absorba en dix-huit jours 52 centimètres cubes de gaz, diminua de 1 centimètre cube et redevint jaunâtre comme avant la rectificaton. Essayé de nouveau avec la solution d'amidon et d'iodure de potassium, il donna une coloration bleue. La quantité d'iode mise en liberté s'élevait à 0gr.00489, ainsi qu'on a pu s'en assurer à l'aide de l'hyposulfite de soude.

Nous n'eûmes pas l'occasion de répéter cette expérience avec du cymène pur ni d'étudier

la transformation possible du cymène en terpène par fixation d'eau et d'oxygène, ou la desoxygénation complète sous l'action réductrice des agents désoxydants.

Afin qu'on puisse mieux juger de la valeur des expériences qui vont suivre, il est bon que nous revenions sur les vues que nous avions précédemment développées.

Nous avons exprimé dans notre première communication l'opinion que l'agent actif devait être rapporté au même type que l'oxyde hydraté déjà connu $C^{10}H^{16}OH^2O$, et nous avons monré en outre comment ce corps peut *perdre* de l'eau H^2O et devenir ou du terpène ordinaire ou de l'oxyde de terpène.

Mais depuis nous avons dû modifier considérablement cette manière de voir; à ce point que nous considérons aujourd'hui l'agent actif comme un peroxyde organique d'un acide bibasique analogue à ces peroxydes organiques (peroxydes des acides monobasiques acétiques ou benzoïques) découverts par Brodie.

Ce peroxyde organique serait, selon nous, le peroxyde camphorique de Brodie et correspondrait à la formule $C^{10}H^{15}O^4$.

Peu stable d'ailleurs, il se décomposerait sous l'influence de l'eau en peroxyde d'hydrogène et en acide camphorique :

$$C^{10}H^{14}O^4 + 2H^2O = C^{10}H^{16}O^4 + H^2O^3$$

Ici nous devrions prouver que les proportions d'acide camphorique et de peroxyde d'hydrogène produits sont bien celles qu'indique cette formule. Mais nous n'avons dosé que le peroxyde d'hydrogène.

Nous donnons ci-après les formules des peroxydes acétique, benzoïque et camphorique, afin de montrer le parallélisme qui existe entre ces corps.

$$\text{Peroxyde acétique} \left\{ \begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix} \right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$$

$$\text{Peroxyde benzoïque} \left\{ \begin{matrix} C^7H^5O \\ C^7H^5O \end{matrix} \right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$$

$$\text{Peroxyde camphorique} \left\{ \begin{matrix} C^5H^7O \\ C^5H^7O \end{matrix} \right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$$

dérivé de l'anhydrique camphorique : $C^{10}H^{14}O^3$.

Si ces vues sont exactes, l'oxydation de l'huile de térébenthine peut être représentée par :

$$C^{10}H^{16} + O^5 = C^{10}H^{14}O^4 + H^2O$$

et l'absorption d'une molécule entière d'ozone par :

$$3C^{10}H^{16} + 5O^3 = 3C^{10}H^{14}O^4 + 3H^2O$$

Dans cette hypothèse donc, 1 atome de $C^{10}H^{16}$ déterminerait l'absorption de 5 atomes d'oxygène. Or M. Berthelot, comme nous l'avons déjà dit, a trouvé expérimentalement que 1 atome de $C^{10}H^{14}$ absorbe 4.7 d'oxygène.

Nous ne pouvons encore affirmer qu'il y ait identité entre le corps peroxydé de l'huile de térébenthine et le peroxyde camphorique; mais en tant que ce corps existe et vu que nous avons découvert des produits de réactions possibles de l'eau sur ce peroxyde, les remarques précédentes sont parfaitement justifiables.

D'ailleurs nous avons entrepris des expériences analogues à celles de M. Brodie, et nous espérons déterminer plus exactement qu'il n'a été fait jusqu'aujourd'hui l'action du peroxyde de baryum sur l'anhydride camphorique.

Les explications qui précèdent rendront plus intelligibles les expériences que nous avons maintenant à décrire ; mais avant d'aborder le sujet, nous désirons appeler l'attention sur les recherches de M. Brodie sur l'action de l'eau et du bioxyde de baryum sur l'anhydride camphorique. M. Brodie a obtenu une solution alcaline fortement oxydante et qui parait contenir le sel barytique du peroxyde camphorique $C^{10}H^{14}\overset{''}{Ba}O^5$.

M. Brodie a constaté que ce composé ne donne pas d'eau avec les acides, ni de baryte BaO^2 avec les alcalis.

Ce composé ne doit donc pas être considéré comme un *camphorate* correspondant à la formule : $\left.\begin{matrix} C^{10}H^{12}O^4 \\ BaO^2 \end{matrix}\right\}$ mais comme un produit d'une nature particulière résultant de l'accolement des éléments en présence.

M. Brodie a montré qu'on peut considérer C^2O^3 comme l'anhydride inconnu jusqu'alors de l'acide oxalique et CO^2, l'acide carbonique comme son peroxyde; $H^{16}C^{10}O^4$ (acide camphorique), $H^{14}C^{10}O^3$ (anhydride camphorique), $H^{14}C^{10}O^4$) (peroxyde camphorique) seraient liés entre eux par les mêmes relations que les trois composés précédents :

Ainsi :

Acide oxalique	$H^2C^2O^4$	correspond	à l'acide camphorique	$H^{16}C^{10}O^4$.
L'anhydride...	C^2O^3	—	à l'anhydride........	$H^{14}C^{10}O^3$.
Le peroxyde..	CO^2	—	au peroxyde..........	$H^{14}C^{10}O^4$.

Deux méthodes permettent d'obtenir rapidement l'huile oxydée et la solution aqueuse contenant le peroxyde d'hydrogène et l'acide camphorique. Dans nos expériences, nous les avons employées l'une et l'autre.

La première donne d'excellents résultats pendant l'été; elle consiste à exposer à l'air libre un mélange à volumes égaux d'huile et d'eau dans des vases larges et peu profonds. Par cette méthode nous avons préparé plusieurs *gallons* (gallon = $4^l.54$). Au bout de quelques semaines l'huile a pris un poids spécifique tel qu'elle tombe au travers de l'eau en un liquide visqueux et coloré.

La seconde méthode consiste à placer dans une série de flacons volumes égaux d'huile et d'eau, à les relier tous entre eux et toute la série avec un aspirateur qui permette de faire passer au travers des liquides un courant d'air. Les flacons sont en outre chauffés au bain de sable à la température de 30 à 50 degrés pendant le passage du courant d'air. Cette opération doit être continuée pendant un certain temps; dans nos expériences nous l'arrêtions toujours lorsque l'huile commencait à passer au travers de l'eau.

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'eau n'est pas nécessaire à la réaction; mais lorsque l'on étudie les produits de la réaction supposée de l'eau sur le peroxyde camphorique, on a ainsi rapidement sous la main une solution aqueuse qui les contient tous.

Examen de l'huile de térébenthine oxydée.

L'huile oxydée, comme nous venons de l'indiquer, peut contenir beaucoup d'huile résinifiée, du camphre de térébenthine, etc., et un excès du peroxyde organique non encore décomposé par l'eau. Elle a une forte odeur qui tient le milieu entre l'odeur du camphre et celle de l'essence de menthe poivrée, elle possède le même poids spécifique que l'eau, souvent même un poids spécifique supérieur. Toutes nos tentatives pour retirer de cette huile le composé peroxydé furent sans succès, bien que nous ayons employé toutes les méthodes rationnelles imaginables.

Mais ce composé peut être dosé cependant en chauffant l'huile avec un excès d'iodure de potassium et d'amidon et en déterminant par une liqueur titrée d'hyposulfite de soude la quantité d'iode mise en liberté.

Comme avec le peroxyde d'hydrogène, la réaction, pour être complète, exige un temps considérable et en réalité il est très-possible que tout d'abord le composé oxydé se dédouble, comme nous l'avons déjà indiqué, en acide camphorique et peroxyde d'hydrogène et que cette décomposition se trouve accélérée par la présence de l'iodure de potassium. Nous avons fait une détermination de l'agent actif par le procédé que nous venons de décrire dans une essence qui avait été oxydée en présence de l'eau.

10 centimètres cubes d'essence furent traités donc de cette manière avec la solution d'iodure de potassium et d'amidon ; une quantité d'iode fut d'abord mise en liberté qui exigea $0^{cc}.7$ de $Na^2S^2O^3$ pour être saturée.

Mais la coloration reparut de temps en temps et de temps en temps on dut ajouter une nouvelle quantité de $Na^2S^2O^3$. Finalement la proportion d'hyposulfite employée s'éleva à

$6^{cc}.4$, ce qui représentait $0^{gr}.078336$ d'iode, $0^{gr}.0104$ de peroxyde d'hydrogène (H^2O^2) et enfin $0^{gr}.0605$ de $C^{10}H^{14}O^4$ comme l'expliquent les formules :

$$1^\circ \quad H^2O^2 + I^2 = 2HI + O^2$$

$$2^\circ \quad C^{10}H^{14}O^4 + 2H^2O = C^{10}H^{16}O^4 + H^2O^2$$

En d'autres termes, dans 100 centimètres cubes d'huile se trouvaient $0^{gr}.605$ du corps que l'on suppose correspondre à la formule $C^{10}H^{14}O^4$.

Dans une autre expérience, on opéra sur de l'huile qui avait été oxydée en présence de l'air, mais sans être en contact avec l'eau.

100 centimètres cubes mirent en liberté une quantité d'iode qui exigea pour être transformée en acide iodhydrique 92 centimètres cubes de $Na^2S^2O^3$.

La quantité d'iode déplacée s'élevait donc à $1^{gr}.12608$ et correspondait par conséquent à $0^{gr}.1507$ de H^2O^2 et à $0^{gr}.8776$ du composé peroxydé.

Une portion de 100 centimètres cubes de la même huile oxydée fut lavée avec 250 centimètres cubes d'eau, on recommença deux fois ce traitement et l'on essaya d'une part le résidu de l'huile, d'autre part l'extrait aqueux avec la solution d'iodure de potassium et d'amidon.

Le résidu de l'huile mit en liberté une quantité d'iode correspondant à $47^{cc}.5$ de $Na^2S^2O^3$, et l'extrait aqueux, une quantité correspondant à $45^{cc}.00$.

Quantité totale d'hyposulfite employée :

Pour le résidu de l'huile............	47.5
Pour l'extrait aqueux...............	45.00
Total........	92.5

Ces résultats concordent avec les précédents et montrent que l'eau, dans l'expérience précédente, a décomposé environ la moitié du principe peroxydé en produisant une quantité équivalente d'eau oxygénée (H^2O^2.) On pourrait expliquer par cette action de l'eau comment Schœnbein et plusieurs autres expérimentateurs ont été amenés à avancer que l'huile de térébenthine oxydée contient deux modifications de l'oxygène, l'*ozone* et l'*antozone*; l'*ozone* correspondrait au composé peroxydé, l'antozone au peroxyde d'hydrogène résultant de la décomposition de ce corps.

Cette expérience aussi s'accorde avec cette manière de voir de M. Berthelot, que l'oxygène actif se trouve dans un état de combinaison analogue à celui de l'oxygène *transférable* de l'acide hypoazotique.

Les quantités totales d'acide et de matière organique contenue dans l'extrait aqueux furent aussi déterminées : l'acide à l'aide d'une solution alcaline titrée, et la matière organique par évaporation à siccité, au bain-marie, dans un vase préalablement pesé.

On constata ainsi que l'huile contenait un acide soluble dans l'eau, qui, calculé comme acide acétique, pesait $0^{gr}.300$; on retira en outre $2^{gr}.395$ de matière organique.

Ces résultats peuvent donc être ainsi résumés :

L'huile oxydée contenait dans 100 centimètres cubes :

$0^{gr}.8776$ du composé peroxydé,
Et $0^{gr}.3000$ d'acide (acide total).

Par le traitement à l'eau, une proportion du corps peroxydé fut décomposée et donna :

$0^{gr}.0737$ de peroxyde d'hydrogène;
$0^{gr}.3000$ d'un acide calculé comme acide acétique;
$2^{gr}.3950$ de matière organique.

L'expérience suivante fut faite sur l'huile oxydée après un traitement à l'eau. 50 centimètres cubes pesant 50 grammes (même poids spécifique que l'eau) furent portés à l'ébullition dans un flacon après avoir été préablement mélangés avec du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique. Il se manifesta une réaction énergique accompagnée d'un grand développement de chaleur.

Après quelques heures d'ébullition, l'huile se trouva transformée en une masse visqueuse

flottant dans le reste du liquide. Après treize heures cette matière visqueuse avait disparu et s'était transformée en un produit huileux, surnageant au-dessus de la masse liquide. Ce composé se prit par refroidissement en écailles dures, fragiles, présentant tous les caractères de l'acide térébenzique. Triturées avec de l'eau, ces écailles se transformèrent en une masse pulvérulente de couleur fauve, entièrement soluble dans l'ammoniaque. L'acide chlorhydrique versé dans cette solution ammoniacale en précipita des flocons blancs, superficiellements solubles après leur séparation de la liqueur-mère; ils donnèrent avec l'alcool une solution qui fournit avec l'acétate de plomb un abondant précipité.

La solution ammoniacale donna aussi un abondant précipité presque blanc. Ces propriétés diffèrent de celles de l'acide téréphtalique dont on cherchait après chaque degré d'oxydation à constater la présence; elles sembleraient en outre indiquer l'absence du cymène dans les liqueurs soumises à l'expérience.

En renouvelant l'action du mélange de bichromate et d'acide sulfurique sur le composé qu'on supposait être de l'acide térébenzique, on le transforma finalement en divers produits parmi lesquels on trouva de l'acide acétique et de l'acide carbonique.

Ces expériences, bien que ne se rapportant pas directement à notre sujet, furent cependant entreprises parce qu'elles pouvaient nous renseigner sur la préexistence possible du cymène dans l'huile de térébenthine, préexistence qu'expliquerait une réaction telle que celle-ci :

$$C^{10}H^{16} + O = C^{10}H^{14} + H^2O$$

Nous n'avons tiré aucune conclusion de cette expérience.

On a vu que l'eau a pour effet de décomposer une proportion considérable de l'agent actif et de le dédoubler en acide camphorique et peroxyde d'hydrogène. Cependant on peut dissoudre l'huile oxydée dans l'alcool, agiter ensuite avec de l'eau pour reprécipiter l'essence, décanter l'extrait aqueux et répéter cinq ou six fois ce traitement sans enlever la totalité du principe actif ou composé peroxydé.

D'après ces expériences et l'action toute spéciale du chlorure de zinc indiquée dans la première partie de ce travail, il est prouvé que le peroxyde d'hydrogène n'est pas un produit immédiat de l'oxydation de l'essence, mais résulte du dédoublement de l'agent actif sous l'action de l'eau.

Examen de la solution aqueuse.

Lorsque l'on emploie l'eau dans l'oxydation de l'huile, on obtient au bout d'un certain temps une solution laiteuse formée de globules huileux, très-ténus, en suspension dans l'eau. En filtrant cette solution, on recueille un liquide clair, limpide, brillant, présentant une odeur camphrée particulière, surtout à chaud : c'est une solution de peroxyde d'hydrogène, d'acides acétique, formique, camphorique, etc., et de camphre de térébenthine.

Cette solution peut être concentrée si l'on veut au bain-marie, mais jusqu'à un certain degré seulement; car au-delà le peroxyde d'hydrogène sé décompose et une matière huileuse se dépose.

A ce degré de concentration, il se manifeste une effervescence due sans aucun doute au dégagement de l'*atome d'oxgène suroxydant* du peroxyde d'hydrogène, lequel, on le sait, se décompose de cette manière. Ce qui confirme cette manière de voir c'est que la décomposition se fait aussi en agitant la liqueur concentrée avec du charbon animal. En même temps la solution d'iodure de potassium et d'amidon bleuit; si l'on opère avec l'iodure de potassium seul, de l'iode se trouve mis en liberté.

Avec l'acide chromique, il se produit une belle couleur bleue d'abord, et ensuite un dégagement d'oxygène. Il est remarquable, comme l'a montré Brodie, que cette réaction se produit en deux phases distinctes : pendant la première phase la coloration se manifeste; dans la deuxième elle disparaît.

Première phase :

$$2CrO^3 + 3H^2O^2 = Cr^2O^3 + 3H^2O + 3O^2.$$

Deuxième phase. — Elle se manifesterait en présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène;

le peroxyde d'hydrogène perdant une proportion d'oxygène double de celle qu'abandonne l'acide chromique; le résultat final peut donc s'exprimer par :

$$2CrO^3 + 6H^2O^2 = Cr^2O^3 + 6H^2O + O^9.$$

De même, la réaction qui se produit avec le permanganate de potasse est identiquement la même que celle qui se manifeste entre le permanganate de potasse et le peroxyde d'hydrogène; le ferricyanure de potassium est ramené à l'état de ferrocyanure.

Après neutralisation avec la potasse ou la soude, on obtient une coloration brun foncé et un précipité gélatineux et volumineux analogue au précipité de peroxyde de fer hydraté. Cette réaction se fait à froid; mais à l'ébullition le précipité augmente considérablement.

Le précipité qui se forme à froid est une combinaison d'acide camphorique; celui qui se forme à chaud est pur acétate tribasique. Avec l'acétate de plomb, on obtient aussi à froid un léger précipité; avec le sulfate de cuivre, il se manifeste d'abord une coloration bleu foncé et ensuite un précipité bleuâtre volumineux de camphorate de cuivre; par l'ébullition il se dépose en outre de l'acétate tribasique.

Le nitrate d'urane et l'acétate de plomb basique donnent également des précipités à froid.

La liqueur contient aussi de l'acide formique; elle réduit le nitrate d'argent.

Nous avons fait plusieurs dosages du peroxyde d'hydrogène contenu dans les liqueurs aqueuses obtenues comme nous avons dit plus haut.

Nous opérions par la méthode de l'hyposulfite de soude, et nous contrôlions nos résultats en déterminant la quantité d'oxygène dégagée par le composé en présence du permanganate.

Diverses solutions, que nous avons analysées à l'aide de l'hyposulfite et de l'iodure de potassium, nous ont donné les résultats suivants :

1°	0gr.082 de peroxyde d'hydrogène dans 100 centimètres cubes.	
2°	0gr.104 —	—
3°	0gr.212 —	—

Le dosage du peroxyde d'hydrogène par cette méthode exige un temps considérable en raison de la lenteur avec laquelle le peroxyde d'hydrogène réagit sur l'iodure de potassium.

La méthode volumétrique est plus prompte et tout aussi exacte; elle nous a donné des résultats concordant avec ceux fournis par l'autre méthode.

Les solutions dont les analyses suivent avaient été préparées sous l'influence des rayons solaires.

Détermination de la matière solide totale. — 50 centimètres cubes évaporés à siccité au bain-marie laissèrent un résidu huileux pesant 1gr.188.

Détermination de la totalité de l'acide. — 50 centimètres cubes exigèrent 16 centimètres cubes de la solution alcaline titrée. En supposant que ce fût de l'acide acétique, 100 centimètres cubes en contenaient 0gr.3840.

Détermination du peroxyde d'hydrogène (a). — 40 centimètres cubes mirent en liberté assez d'iode pour saturer 19cc.5 de $Na^2S^2O^3$; soit 0gr.23868 d'iode, ce qui correspond à 0gr.03195 de H^2O. Cette solution devait donc contenir 0gr.0799 pour 100 centimètres cubes, soit en volume (pression et température normales) 0cc.26, d'après la formule :

$$H^2O^2 = H^2O + O.$$

Pour vérifier cette dernière expérience nous eûmes recours à la méthode volumétrique.

50 centimètres cubes furent traités dans un tube gradué avec du permanganate de potasse acidifié. En un instant, il se dégagea 27 centimètres cubes de gaz, à la température 17 degrés et sous la pression 765; soit (pression et température normales) 25 centimètres cubes.

Or, d'après l'équation :

$$Mn^2O^7 + 5H^2O^2 = 2MnO + 5H^2O + 5O^2,$$

la moitié seulement de l'oxygène dégagée provient du peroxyde d'hydrogène.

Donc, les 50 centimètres cubes contenaient seulement 12cc.5 d'oxygène = 0gr.0357; par

suite, la liqueur contenait par 100 centimètres cubes $0^{gr}.0760$ de H^2O^2. — Ce résultat concorde avec le résultat (*a*); la méthode employée est très-rapide.

Dans un autre cas où l'huile avait été oxydée en présence de l'eau par des moyens artificiels, ayant dosé le peroxyde d'hydrogène par les deux méthodes précédentes, nous trouvâmes (*a*) : 30 centimètres cubes mirent en liberté assez d'iode pour saturer $17^{cc}.5$ de $Na^2S^2O^3$, soit $0^{gr}.2142$ d'iode.

Ces données correspondent à $0^{gr}.0953$ de H^2O^2 pour 100 centimètres cubes.

(*b*) Une détermination par la méthode volumétrique du permanganate donna un résultat très-approché du précédent.

Nous avons dit un peu plus haut que lorsque l'on traite la solution aqueuse par le chlorure de fer ou le sulfate de cuivre, il se produit à froid des précipités légers, et, en chauffant, des précipités tribasiques. Nous constatâmes ce fait en dosant le métal des sels obtenus.

50 centimètres cubes d'une solution aqueuse furent neutralisés par la potasse pure, traités avec un excès de sulfate de cuivre et portés à l'ébullition. On isola le précipité par filtration, on le lava, puis on le dessécha.

$0^{gr}.138$ de ce précipité donnèrent par ignition $0^{gr}.0878$ d'oxyde de cuivre, soit 50.81 pour 100 de cuivre. L'acétate tribasique de cuivre $2(Cu.2C^2H^3O^2)\ 4Cu.O\ 3H^2O$ correspond à 51.81 pour 100 de cuivre.

Ce sel de cuivre se dissout rapidement dans l'acide acétique.

Le sel de fer, pendant la dessiccation, diminue considérablement de volume et se transforme en une poudre dure. Récemment précipité, il est facilement dissous par l'acide acétique chaud.

Analysé par ignition après dessiccation à 100 degrés, il donna pour $0^{gr}.341$, $0^{gr}.236$ de Fe^2O^3; soit 48.44 pour 100 de fer.

L'acétate tribasique de fer $2(Fe.2C^2H^3O^2)\ 2Fe.2O^3 3H^2O$, correspond à 46.62 pour 100 de fer.

Un sel de plomb fut préparé à l'aide d'une solution aqueuse préalablement neutralisée, et d'une solution d'acétate basique; il se trouva soluble dans l'acide acétique et insoluble dans l'alcool. Lavé, puis desséché à 100 degrés, il fournit à l'analyse 73.1 pour 100 de plomb.

L'acétate tribasique de plomb $(Pb.2C^2H^3O^2\ 2Pb.OH^2O)$ correspond à 78.7 pour 100 de plomb.

Nous n'attachons pas une grande importance aux analyses précédentes : les sels analysés n'étant pas absolument purs et contenant toujours un peu de camphorate et même souvent de formiate. Nous n'avions en réalité qu'un but, celui de nous assurer que l'acide combiné était bien de l'acide acétique.

Nous nous occupâmes ensuite du dosage de l'acide camphorique dans les liqueurs; jusqu'à ce jour cet acide n'y avait pas même été caractérisé.

On réduisit à 100 centimètres cubes environ 1 litre $^1/_2$ d'une solution aqueuse provenant d'huile oxydée sous l'influence solaire; on neutralisa la liqueur avec de la soude pure, puis on la traita avec un excès de perchlorure de fer, on agita et on filtra. Le précipité fut d'abord lavé à l'eau froide, puis à l'eau chaude; on le dessécha ensuite à 100 degrés et on l'analysa.

Détermination du fer. — Elle fut faite par combustion de la matière dans un creuset de platine; des vapeurs à odeur camphrée se dégagèrent et brûlèrent avec une flamme fumeuse et blanche; à la fin de la combustion, on mouilla le résidu avec de l'acide nitrique; on évapora et l'on pesa après refroidissement.

$0^{gr}.3106$ fournirent $0^{gr}.0746$ de Fe^2O^3,
soit 24.01 pour 100.

Détermination du carbone et de l'hydrogène. — Elles furent faites à l'aide du chromate de plomb.

$0^{gr}.1924$ donnèrent $0^{gr}.286$ de $CO^2 = 40.540$ pour 100 de carbone.
Et $0^{gr}.116$ de $H^2O = 6.756$ pour 100 d'hydrogène.

Ces analyses nous donnent le tableau suivant :

Théorie.			Pour 100.		Fe = 1.	O = 7.
38.96	Carbone...	=	40.540	3.3783	11.12	10.5
6.49	Hydrogène.	=	6.756	6.7560	22.5	21.0
18.18	Fer........	=	16.806	0.3000	1	0.93
36.36	Oxygène...	=	35.898	2.2430	7.4	7.00

Ces nombres correspondent bien à la formule $\overset{''}{Fe}C^{10}H^{14}O^4 3H^2O$.

Pour s'assurer d'ailleurs que les résultats précédents répondent bien à la composition du camphorate de fer, on prépara ce sel par la méthode citée plus haut, mais en se servant d'acide camphorique pur : on obtint à l'analyse les mêmes nombres que précédemment :

$0^{gr}.431$ donnèrent	$0^{gr}.100$ de Fe^2O^3	=	16.24	pour 100	de fer.
$0^{gr}.3066$ —	$0^{gr}.454$ de CO^2	=	40.639	—	de carbone.
Et	$0^{gr}.1774$ de H^2O	=	6.425	—	d'hydrogène.

Ainsi nous avons :

	Pour 100.	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$ Fe = 1	O = 7.
Carbone....	40.639	3.3866	11.5	10.3
Hydrogène..	6.425	6.4250	21.9	19.6
Fer........	16.240	0.2930	1.0	0.9
Oxygène....	36.696	2.293	7.8	7.0

Ces nombres s'accordent avec la formule $\overset{''}{Fe}C^{10}H^{14}O^4 3H^2O$.

L'acide camphorique est certainement un acide bibasique; mais les livres ne donnent aucune formule du sel de fer préparé avec le chlorure de fer. La quantité de fer trouvée dans chaque corps est un peu trop faible; ce fait peut être expliqué par la réaction :

$$Na^2C^{10}H^{14}O^4 + Fe^2Cl^6 = \overset{''}{Fe}C^{10}H^{14}O^4 + FeCl^2 + 2NaCl + 2HCl.$$

L'acide chlorhydrique libre enlèverait un peu de fer au camphorate; mais il n'est pas douteux que les deux acides sont identiques; l'un étant de l'acide camphorique, l'autre en est aussi.

Pour nous résumer, nous avons démontré que dans l'oxydation de l'huile de térébenthine, il se produit une petite quantité d'un corps oxydé particulier, probablement un peroxyde organique correspondant à la formule $C^{10}H^{14}O^4$, et en même temps aussi plusieurs autres composés. Sous l'influence de la chaleur et de l'eau, ce peroxyde se décompose en peroxyde d'hydrogène et en acide camphorique; il est d'ailleurs certain que l'agent actif dans l'huile oxydée n'est pas du peroxyde d'hydrogène; selon toute probabilité, ces corps résultent de réactions analogues à la suivante :

$$C^{10}H^{14}O^4 + 2H^2O = H^2O^2 + C^{10}H^{16}O^4.$$

En terminant nous ferons quelques remarques qui présentent de l'intérêt à la suite du travail que nous venons de résumer.

Dans une note que nous avons publiée il y a deux ans (1), nous avons décrit quelques expériences relatives à l'oxydation de l'oxyde cuivreux en présence des alcalis. Dans ces expériences nous fûmes amenés à essayer de substituer l'essence de térébenthine aux alcalis. Mais nous n'obtînmes que des résultats négatifs : nous trouvâmes en effet que, en présence de l'huile, dans un courant d'air, il ne se produit ni oxydation ni réduction; l'oxyde cuivreux ne s'oxyde pas, l'oxyde cuivrique ne se trouve pas réduit.

Dans la première partie de ce Mémoire, nous n'avons pas résolu la question de savoir si la réduction de l'oxyde mercurique en oxyde mercureux par l'huile de térébenthine doit être attribuée ou non à l'agent actif.

Depuis nous avons fait quelques expériences dans le but d'élucider ce point. Nous avons constaté que la réduction qui se fait à froid avec une grande lenteur s'effectue beaucoup plus

(1) *Chemical News*, t. XXV, p. 632.

rapidement sous l'influence de la chaleur, et qu'alors tout l'oxyde de mercure devient parfaitement noir.

Cet oxyde noir, isolé, lavé à l'alcool et à l'éther, redevient rouge lorsqu'on le chauffe; ce phénomène indique bien qu'il y a eu réduction. Mais toutes nos tentatives pour évaluer l'intensité de cette réduction furent vaines parce que l'oxyde de mercure retient toujours une matière organique qu'on ne peut enlever par des lavages à l'alcool ou à l'éther. Et lorsque l'on vient à chauffer doucement l'oxyde de mercure ainsi souillé dans un tube en U où l'on fait passer un courant d'acide carbonique, il se produit une légère déflagration due à la matière organique; de sorte qu'il est impossible de calculer la quantité de mercure fournie par un poids connu d'oxyde noir.

Mais comme nous avons pu obtenir rapidement la réduction de l'oxyde mercurique en le chauffant à 70 degrés, en présence de l'huile de térébenthine, dans des tubes dont on avait préalablement enlevé l'air, nous en pouvons conclure que la réaction qui se produit dans cette réduction a une cause différente de celle que nous lui avions assignée dans notre première communication.

En terminant, nous offrons nos sentiments de gratitude à M. le docteur Thudichum, qui a bien voulu nous permettre de faire ces quelques expériences dans son laboratoire.

(*Journal of the Chemical Society*, mars 1875.)

DE L'ACTION DES ACIDES ORGANIQUES ET DE LEURS ANHYDRIDES SUR LES ALCALOÏDES NATURELS.

Par MM. G.-H. Beckett et C.-R. Alder Wright.

QUATRIÈME PARTIE (1). — SUITE (2).

Action des acides polybasiques sur la morphine et sur la codéine.

Action de l'acide succinique sur la codéine. — Quand on chauffe de la codéine avec deux fois son poids d'acide succinique à 180 degrés, le tout fond en une masse visqueuse qui ne se solidifie pas en se refroidissant à 160 - 170 degrés; quand on la maintient pendant plusieurs heures à cette température, il se dégage lentement de l'eau et il se forme un nouveau produit, en vertu de la réaction :

$$C^{36}H^{42}N^2O^6 + 2C^2H^4(CO.OH)^2 = 2H^2O + C^{36}H^{40}N^2O^6(CO.C^2H^4.CO.OH)^2$$

Cette nouvelle substance, à laquelle on pourrait donner le nom d'*acide codéino-succinique* si elle ne présentait les caractères d'une base beaucoup plus distinctement que ceux d'un acide, peut s'obtenir facilement à l'état de pureté. Il suffit de dissoudre dans l'eau le produit de la réaction, et d'ajouter de l'ammoniaque ou du carbonate de sodium jusqu'à ce qu'il commence à apparaître un précipité. On filtre alors le liquide et l'on obtient ainsi une solution à peu près incolore; on y ajoute de l'alcali avec beaucoup de précaution. Le nouveau produit se précipite en flocons facilement solubles dans un excès d'un alcali quelconque; par cette précipitation fractionnée, on ne tarde pas à éliminer complétement les matières colorantes formées par la décomposition de la codéine à haute température. Le précipité est desséché, lavé légèrement avec de l'eau froide et dissous dans de l'alcool bouillant à 80 pour 100. Il cristallise, par le refroidissement, en cristaux blancs étroits contenant 10 H^2O. Ces cristaux sont permanents à l'air, insolubles dans l'eau, l'éther et la benzine; peu solubles dans l'alcool froid, mais très-solubles dans l'alcool bouillant; ils se dissolvent aussi aisément dans les acides que dans les alcalis, en formant sans doute des sels dans le premier cas comme

---

(1) C'est par erreur que, croyant que le Mémoire se terminait avec la troisième partie, nous avions mis *fin* dans notre numéro de septembre dernier.

(2) Voir, pour la première partie, *Moniteur scientifique*, numéros de février, p. 139 ; pour la deuxième partie, avril, p. 309, et, pour la troisième partie, septembre, p. 834, année 1875.

dans le second ; mais les sels alcalins sont si instables qu'on ne peut pas les isoler. On ne peut pas obtenir de sel de baryum en dissolvant cette substance dans l'hydrate de ce métal ; cette solution se décompose complétement quand on y fait passer un courant d'acide carbonique ; d'autre part, la solution ammoniacale de ce même produit, évaporée avec précaution au-dessus de l'acide sulfurique, à la température ordinaire, abandonne de minces cristaux d'un aspect micacé, constitués par cette matière elle-même, mais non par un sel ammoniacal. Les sels qu'elle forme avec les acides sont cependant des corps cristallisables bien définis.

Voici les résultats de quelques essais :

(A) 1gr.069 de cristaux exposés à l'air jusqu'à constance de poids ont perdu, à 100 degrés, 0.1960
(B) 1gr.615 — — — — 0.3130

Calculé pour $C^{36}H^{40}(CO.C^2H^4.CO.OH)^2N^2O^6, 10H^2O$	Trouvé. A	Trouvé. B
18.4	18.3	19.3

0gr.3475 de cristaux desséchés à l'air ont donné 0.6830 de CO^2 et 0.2330 de H^2O.

	Calculé.		Trouvé.
C^{44}	528	53.99	53.60
H^{70}	70	7.16	7.45
N^2	28	2.86	.....
O^{22}	352	35.99	.....
$C^{36}H^{40}(CO.C^2H^4.CO.OH)^2N^2O^6, 10H^2O$.	978	100.00	

0gr.3745 de substance, desséchés à 100 degrés, ont donné 0.9030 de CO^2 et 0.2230 de H^2O.
0gr.3135 — — — 0.7565 — 0.1840 —

	Calculé.		Trouvé.	
C^{44}	528	66.17	65.75	65.82
H^{50}	50	6.26	6.62	6.52
N^2	28	3.51	.....	.....
O^{12}	192	24.06	.....	.....
$C^{36}H^{40}(CO.C^2H^4.CO.OH)^2N^2O^6$.	798	100.00		

Quand on dissout la matière dont il s'agit dans un très-léger excès d'acide chlorhydrique étendu, on obtient un liquide qui, abandonné au repos au-dessus d'un récipient contenant de l'acide sulfurique, laisse déposer des cristaux peu solubles dans l'eau ; ces cristaux desséchés à l'air contiennent :

$$C^{44}H^{50}N^2O^{12}\,2HCl\,.\,2H^2O.$$

0gr.9110 ont perdu, à 100 degrés, 0.0415 = 4.55 pour 100.
Calculé : 3.97 pour 100.

0gr.8190 de substance sèche ont donné 0.2700 AgCl.
D'où Cl = 8.16 pour 100.
Calculé pour $C^{44}H^{50}N^2O^6, 2HCl$ = 8.15 pour 100.

Mélangé avec du perchlorure de platine, ce chlorhydrate précipite des flocons épais d'un sel de platine.

0gr.6350 de ce sel ont donné 0.1035 de Pt.......... = 16.29 pour 100.
Calculé pour $C^{44}H^{50}N^2O^6.2HCl.PtCl^4$............ = 16.32 —

Tous les essais tentés pour préparer des sels métalliques de cette substance ont échoué ; une solution ammoniacale, mélangée avec du nitrate d'argent et évaporée au-dessus de l'acide sulfurique, a réduit partiellement l'argent, mais on n'a pas pu obtenir de sel d'argent ; une solution alcoolique n'a pas donné de précipité avec les sels de baryum, de fer, de plomb ou d'autres métaux.

Pour déterminer la composition de ce produit, on a chauffé le chlorhydrate avec de l'eau et avec une solution titrée de potasse, dont on avait versé un peu plus qu'il n'était nécessaire pour neutraliser l'acide succinique formé en vertu de la réaction :

$$C^{36}H^{40}N^2O^6(C^4H^5O^3)^2.2HCl + 2H^2O = C^{36}H^{42}N^2O^6.2HCl + 2C^4H^6O^4.$$

$0^{gr}.981$ de chlorhydrate ont ainsi produit assez d'acide succinique pour saturer $8^{cc}.15$ de solution normale, dont 1 centimètre cube $= 0^{gr}.03185$ d'acide succinique; cette quantité de chlorhydrate a donc donné naissance à $0^{gr}.2596$ d'acide $=$ 26.46 pour 100.

Calculé, d'après l'équation précédente : 27.09 pour 100.

Il est donc évident que l'action de l'acide succinique sur la codéine n'est pas telle qu'on pourrait la prévoir, d'après les résultats déjà obtenus avec les acides monobasiques, correspondant à la formule X.CO.OH; ces acides (acétique, butyrique, benzoïque) donnent lieu à la réaction suivante :

$$\text{(I)}\quad C^{36}H^{40}N^2O^4(OH)^2 + 2(X.CO.OH) = 2H^2O + C^{36}H^{40}N^2O^4(O.CO.X)^2.$$

On pourrait donc supposer qu'un acide bibasique Y(COH)² donnerait lieu à la réaction :

$$\text{(II)}\quad C^{36}H^{40}N^2O^4(OH)^2 + Y(CO.OH)^2 = 2H^2O + C^{36}H^4ON^2O^4 \left\{ \begin{matrix} O - CO \\ O - CO \end{matrix} \right\} Y$$

Cependant, les résultats présentés ci-dessus montrent que l'action de l'acide succinique sur la codéine est de la forme :

$$\text{(III)}\quad C^{36}H^{40}N^2O^4(OH)^2 + 2Y(CO.OH)^2 = 2H^2O + C^{36}H^{40}N^2O^4 \left\{ \begin{matrix} O.CO.Y.CO.OH \\ O.CO.Y.CO.OH \end{matrix} \right.$$

et les expériences décrites ci-dessus semblent indiquer que telle est la forme générale des réactions de ce genre et que (II) ne la représente point.

Il y a lieu de remarquer que le produit ainsi obtenu est analogue à l'acide éthylène-succinique ou à l'acide glycol-succinique de Lourenço (1) formé par la réaction parallèle :

$$C^2H^4(OH)^2 + C^2H^4(COOH)^2 = H^2O + C^2H^4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ CO.C^2H^4.CO.OH \end{matrix} \right.$$

Cependant, le produit de Lourenço est un dérivé glycolique, dans lequel la moitié seulement de l'hydroxyle est remplacée par substitution, tandis que dans le produit dérivé de la codéine, c'est tout l'hydroxyle qui est remplacé. De plus, le produit de Lourenço formait facilement un sel d'argent et n'était pas enclin à se combiner avec les acides. Ces différences peuvent être imputées à l'absence d'azote. A une plus haute température (vers 300 degrés), Lourenço a obtenu le corps :

$$C^2H^4 \left\{ \begin{matrix} O.CO \\ O.CO \end{matrix} \right\} C^2H^4$$

correspondant à la substance qui se formerait selon l'hypothèse exprimée par l'équation (II) ; l'inaptitude de la codéine à résister à une telle température ne permet pas de tenter la formation d'un produit analogue ou du corps de la même famille :

$$C^{36}H^{40}N^2O^2 \left\{ \begin{matrix} O.CO.C^2H^4.CO \\ C.CO.C^2H^4.CO \end{matrix} \right\} O$$

Action de l'acide succinique sur la morphine.

La morphine a été traitée par l'acide succinique de la manière qui a été décrite plus haut ; le résultat de cette solution a été tout à fait analogue à celui de la précédente : cependant, on a obtenu plus de matière colorante qu'avec la codéine ; d'autre part, on a obtenu moins de produit pur parce qu'on a perdu plus de matière par précipitation fractionnée ; il a fallu filtrer rapidement la fraction finale précipitée exactement par l'ammoniaque ou par le carbonate de sodium ; sinon, elle aurait pu être souillée par de la morphine inaltérée qui n'est pas instantanément précipitée dans la liqueur, surtout si l'on évite, autant que possible, d'agiter avec une baguette de verre. On dissout dans de l'alcool bouillant à 80 pour 100 ; il se forme des cristaux très-ressemblants à ceux que donne la codéine dans les mêmes circonstances.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 358.

Ils sont insolubles dans l'eau, dans l'éther et dans la benzine, et ne donnent pas de couleur bleue avec le perchlorure de fer ; ils contiennent :

$$C^{34}H^{36}N^2O^4(C^4H^5O^3)^2 . 8H^2O$$

1gr.4960 de substance sèche ont perdu, à 100 degrés, 0.2360 = 15.77 pour 100.
Calculé : 15.75 pour 100.

0gr.3240 de substance sèche ont donné 0.7770 de CO^2 et 0.1815 de H^2O.

	Calculé.		Trouvé.
C^{42}	504	65.45	65.39
H^{46}	46	5.97	6.23
N^2	28	3.64	.....
O^{12}	192	24.94	.....
$C^{34}H^{36}(CO.C^2H^4.CO.OH)^2N^2O^6$.	770	100.00	

Par conséquent, ce produit est formé par la réaction :

$$C^{34}H^{38}N^2O^6 + 2C^2H^4(CO.OH)^2 = 2H^2O + C^{34}H^{36}(CO.C^2H^4.CO.OH)^2N^2O^6$$

Ce corps forme avec l'acide chlorhydrique un sel cristallisable, facilement soluble dans l'eau ; on en a formé la combinaison platinique.

0gr.5500 ont donné 0gr.0905 de Pt.................. = 16.45 pour 100.
Calculé pour $C^{34}H^{36}(C^4H^5O^3)^2N^2O^6 . 2HCl . PtCl^4$..... = 16.71 —

On n'a pas pu former de sels métalliques ; une solution ammoniacale de cette substance réduit rapidement les sels d'argent, mais ne forme pas de sel ammoniacal par évaporation au-dessus de l'acide sulfurique ; les alcalis dissolvent cette matière avec une grande facilité ; mais on n'a pas trouvé le moyen d'isoler les sels ainsi formés.

Action de l'acide camphorique sur la codéine.

Quand on chauffe de la codéine avec deux fois son poids d'acide camphorique à 180 degrés, pendant trois ou quatre heures, il se produit une réaction parallèle à celle qui a été décrite précédemment :

$$C^{36}H^{40}N^2O^4(OH)^2 + 2C^8H^{14}(CO.OH)^2 = 2H^2O + C^{36}H^{40}N^2O^4 \left\{ \begin{array}{l} O.CO.C^8H^{14}.CO.OH \\ O.CO.C^8H^{14}.CO.OH \end{array} \right.$$

Voici la meilleure manière d'isoler le produit de la réaction : la masse refroidie, qui est très-dure, est pulvérisée et versée par petites portions dans de l'acide chlorhydrique bouillant très-étendu ; on filtre la solution pendant qu'elle est chaude ; elle abandonne, en se refroidissant, un mélange de cristaux d'acide camphorique et des masses gélatineuses de chlorhydrate du nouveau produit ; ces dernières sont lavées, desséchées et dissoutes dans de l'ammoniaque étendue, et de préférence dans de l'ammoniaque alcoolique ; on laisse reposer longtemps la dissolution au-dessus d'un récipient contenant de l'acide sulfurique étendu ; l'ammoniaque se dégage et il se dépose des cristaux. On peut aussi commencer par dissoudre le produit brut dans de l'ammoniaque étendue et chaude, et abandonner le liquide filtré au-dessus de l'acide sulfurique pendant quelques jours ; la masse s'épaissit alors et devient semblable à de la glu. Cependant, quand on chauffe, elle devient cristalline ; on peut la filtrer, la dessécher et la faire cristalliser en la dissolvant dans de l'alcool bouillant ; on peut aussi ajouter un peu d'alcool à la masse gélatineuse et chauffer le tout jusqu'à ce que l'on obtienne une solution claire ; il se dépose, par le refroidissement, des cristaux presque blancs. Après une nouvelle cristallisation dans l'alcool et repos à l'air jusqu'à constance de poids, ces cristaux ont donné les nombres suivants :

Spécimen cristallisé dans l'alcool dilué.

0gr.6140 ont perdu 0gr.0810 à 100 degrés......... = 13.19 pour 100.
Calculé pour $C^{36}H^{40}(C^{10}H^{15}O^3)^2N^2O^6 . 8H^2O$...... = 13.02 —

Autre spécimen cristallisé dans de l'alcool à 80 pour 100.

1gr.5920 ont perdu 0gr.01545 à 100 degrés.................. = 9.71 pour 100.
Calculé pour $C^{36}H^{40}(C^{10}H^{15}O^{3})^{2}N^{2}O^{6}.6H^{2}O$.................. = 10.09 —

0gr.2975 de substance sèche ont donné 0.7625 de CO^2 et 0.2090 de H^2O.

	Calculé.		Trouvé.
C^{36}	672	69.85	69.89
H^{70}	70	7.28	7.80
N^{2}	28	2.91	.....
O^{12}	192	19.96	.....
$C^{36}H^{40}(C^{10}H^{15}O^{3})^{2}N^{2}O^{6}$	962	100.00	

Traités par l'acide chlorhydrique étendu, ces cristaux forment une masse non cristalline, très-peu soluble dans l'eau froide ; en faisant bouillir avec de l'eau, on obtient une solution qui dépose, par le refroidissement, des flocons gélatineux ; la solution dans l'alcool chaud et dilué (à 50 pour 100 environ) abandonne des cristaux quand elle se refroidit lentement et sans agitation ; ces cristaux, lavés légèrement avec de l'eau et desséchés, ont été abandonnés à l'air jusqu'à constance de poids. Ils ont donné les nombres suivants :

0gr.3965 ont perdu, à 100 degrés, 0gr.0365.................. = 9.21 pour 100.
Calculé pour $C^{36}H^{40}N^{2}O^{6}(C^{10}H^{15}O^{3}).2HCl.6H^{2}O$............ = 9.41 —

0gr.3600 de substance anhydre brûlés avec de la chaux vive ont donné :

0gr.0975 AgCl.............. Cl = 6.70 pour 100.
Calculé..................... = 6.86 —

On a fait un sel de platine de ce chlorhydrate ; après dessiccation sur l'acide sulfurique, et finalement à 100 degrés :

0gr.7640 ont donné 0.1090 de Pt...................... = 14.29 pour 100.
Calculé pour $C^{36}H^{40}N^{2}O^{6}(C^{10}H^{15}O^{3})^{2}.2HCl.PtCl^{4}$........ = 14.37 —

Le dérivé camphorique de la codéine s'est trouvé en moindre quantité que le produit succinique de la codéine. La plus grande partie de la codéine employée est restée tout à fait inaltérée.

Action de l'acide camphorique sur la morphine.

En traitant la morphine de la manière qui a été décrite plus haut, on obtient une masse d'une couleur sombre et contenant seulement une petite quantité du dérivé de morphine correspondant au produit camphorique de la codéine ;

$$C^{34}H^{34}N^{2}O^{4}(OH)^{2} + 2C^{8}H^{14}(CO.OH)^{2} = 2HO + C^{34}H^{34}N^{2}O^{4}\left\{\begin{matrix}O.CO.C^{8}H^{14}.CO.OH\\O.CO.C^{8}H^{14}.CO.OH\end{matrix}\right.$$

Cette substance s'est formée en trop petite quantité pour qu'il fût possible d'en faire l'examen complet ; quand on dissout le produit de la réaction dans l'ammoniaque et qu'on l'abandonne au repos au-dessus de l'acide sulfurique, il ne se dépose rien, sinon un peu de morphine ordinaire ; quand on ajoute au liquide filtré un petit excès d'acide chlorhydrique, il se précipite des flocons non cristallins du chlorhydrate du nouveau produit ; ces flocons sont solubles dans l'alcool et dans les alcalis froids, mais très-peu dans l'eau froide et pas beaucoup plus dans l'eau bouillante. On peut aussi obtenir ce chlorhydrate par le procédé suivant : chauffer de la morphine avec deux fois son poids d'acide camphorique ; pulvériser le produit de la réaction, le traiter par l'éther pour dissoudre la plus grande partie de l'acide camphorique et de l'anhydride formés, puis traiter par l'acide chlorhydrique étendu pour dissoudre la morphine.

A l'aide du chlorhydrate, on a fait un sel de platine par précipitation fractionnée pour éviter les matières colorantes ; le second précipité était gélatineux ; il a donné les nombres suivants, après dessiccation sur l'acide sulfurique et finalement à 100 degrés :

0gr.4490 ont donné 0.0645 de Pt........................ = 14.37 pour 100.
Calculé pour $C^{34}H^{34}(C^{10}H^{15}O^{3})^{2}N^{2}O^{6}.2HCl.PtCl^{4}$....... = 14.67 —

Action de l'acide tartrique sur la codéine.

On a chauffé de la codéine, pendant trois ou quatre heures, de 180 à 190 degrés avec deux fois son poids d'acide tartrique desséché à 150 degrés. Il s'est dégagé de l'eau pendant l'opération et la masse qui avait commencé par fondre facilement est devenue visqueuse et presque solide.

En traitant le produit avec de l'eau, on en a dissous la plus grande partie; cependant, la seule base présente dans la solution était de la codéine inaltérée; il est resté une petite quantité de substance insoluble qui a refusé de se dissoudre dans l'acide chlorhydrique seul, mais qui avec l'acide chlorhydrique alcoolique a donné une solution claire brunâtre. Tous les essais tentés pour obtenir de ce liquide quelque combinaison cristalline ont échoué; une addition d'eau a précipité des flocons dont la structure, examinée au microscope, ressemblait beaucoup à celle de la tétracodéine; ils consistaient en globules agglomérés. Une addition de carbonate de soude en léger excès, puis d'eau, a aussi précipité des flocons ne contenant pas de chlore, tandis que les flocons précipités de la solution chlorhydrique alcoolique renfermaient cet élément.

Un spécimen de ces flocons chlorés a donné les nombres suivants, concordant approximativement avec ceux calculés pour le chlorhydrate basique d'un corps formé de codéine et d'acide tartrique avec élimination d'eau :

	Calculé pour $(4\,C^{36}H^{42}N^2O^6 + 4\,C^4H^6O^6 - 8\,H^2O).3\,HCl$	Trouvé.
	—	—
Carbone.............	64.89	65.12
Hydrogène.....	6.05	6.16
Chlore..............	3.60	3.58

Ce chlorhydrate basique s'est dissous facilement dans l'ammoniaque et les alcalis, comme le produit camphorique de la codéine; une addition d'acide chlorhydrique a reprécipité des flocons chlorés.

On a versé un excès de perchlorure de platine alcoolique dans la solution alcoolique de ce chlorhydrate (contenant aussi un excès d'acide chlorhydrique) : il ne s'est pas formé de précipité; on a ajouté de l'eau et il s'est précipité un sel de platine contenant 9.05 pour 100 de ce métal.

Le dérivé normal de tétracodéine $(C^4 + 4\,C^4H^6O^6 - 8\,H^2O).8\,HCl.4\,PtCl^4$ exigerait 17.56 pour 100.

Si l'on tient compte de ces résultats et des caractères physiques de ce corps et de ses sels, il devient évident que c'est un dérivé tartrique de tétracodéine, et que, comme l'acétyltétracodéine, ce dérivé est défectueux sous le rapport de son pouvoir de combinaison avec les acides (1).

La différence si tranchée des réactions de l'acide succinique et de l'acide tartrique sur la codéine mérite d'être remarqué. Le premier ne polymérise pas sensiblement la codéine et en transforme une grande partie en produit codéino-succinique; le second la polymérise en partie et donne des dérivés de codéine non polymérisée, lesquels n'ont rien gardé de l'acide tartrique.

Action de l'acide oxalique sur la codéine.

On a mélangé intimement de la codéine avec deux fois son poids d'acide oxalique desséché à 110 degrés, et l'on a chauffé au bain de paraffine, à 140-150 degrés, pendant trois heures; la masse a fondu en formant un liquide clair qui dégageait, avec une grande rapidité, des bulles gazeuses formées de volumes à peu près égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, en même temps que de la vapeur d'eau et des vapeurs acides; le résidu a acquis peu à peu la propriété de former un précipité amorphe avec le carbonate de soude, après dissolution dans l'eau, et s'est épaissi un peu vers la fin. Le produit de la réaction a été dissous dans l'eau et précipité exactement par le carbonate de soude; le précipité a été dissous dans

(1) Voir *Journal of the Chemical Society*, série 2, vol. XIII, p. 313.

l'éther; il est resté une petite quantité d'une masse colorée amorphe insoluble. La solution éthérée, abandonnée à l'évaporation spontanée, a déposé des cristaux blancs; on a constaté qu'ils n'étaient formés que de dicodéine, identique avec celle obtenue par l'action de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide phosphorique sur la codéine; les liqueurs-mères de ces cristaux contenaient une base non cristalline, dont les propriétés concordaient avec celles de la tricodéine, tandis que la substance insoluble dans l'éther consistait probablement en tétracodéine; on n'a pas pu isoler de quantité appréciable d'un dérivé oxalique analogue aux corps formés par l'acide succinique et l'acide camphorique.

La codéine ainsi obtenue a donné les nombres suivants :

0gr.2615 ont perdu, à 100 degrés, 0gr.0155................ = 5.93 pour 100.
Calculé pour $C^{72}H^{84}N^4O^{12}.4H^2O$......................... = 5.68 —

0gr.2330 de produit sec ont donné 0.6140 de CO^2 et 0.1560 de H^2O.

	Calculé.		Trouvé.
C^{72}..................	864	72.24	71.86
H^{84}..................	84	7.02	7.44
N^4..................	56	4.68	.....
O^{12}..................	192	16.06	.....
$C^{72}H^{84}N^4O^{12}$.........	1196	100.00	

Le chlorhydrate a cristallisé sans difficulté; il ressemblait exactement à celui préparé au moyen des acides sulfurique et phosphorique.

0gr.3780 de substance desséchée à 100 degrés ont donné 0.03952 de Cl (procédé volumétrique).

Cl.............. = 10.45 pour 100.
Calculé........ = 10.58 —

Les liqueurs-mères de ce chlorhydrate ont refusé tout à fait de cristalliser; elles ressemblaient exactement au chlorhydrate de tricodéine que l'on peut obtenir par l'action de l'acide sulfurique étendu ou du chlorure de zinc sur la codéine. Ce produit a donné la réaction caractéristique de la tricodéine avec le perchlorure de fer; il n'y a pas eu de coloration au commencement, mais le repos a développé une couleur pourpre sombre et sale. L'acide nitrique a produit une coloration rouge-sang foncé. Ce chlorhydrate, converti en sel de platine, a donné les nombres suivants :

0gr.5625, desséchés à 100 degrés, ont fourni 0.1110 de Pt = 19.73 pour 100.
Calculé : 19.55 pour 100.

De ces essais il résulte que l'acide oxalique agit sur la codéine autrement que son homologue supérieur, l'acide succinique. La polymérisation de la codéine est le seul résultat final que l'on puisse constater. Il est extrêmement probable qu'il se forme d'abord un dérivé oxalique et que ce dérivé se divise immédiatement en oxyde de carbone et en acide carbonique :

$$C^{36}H^{40}N^2O^4\left\{\begin{matrix}O.CO.CO.OH\\O.CO.CO.OH\end{matrix}\right\} = 2CO + 2CO^2 + C^{36}H^{40}N^2O^4(OH)^2$$

La codéine à l'état naissant se polymérise. Il est probable aussi que les acides inorganiques, tels que l'acide sulfurique et l'acide phosphorique, donnent des réactions analogues. L'acide sulfurique, par exemple, donne probablement naissance à un corps :

$$C^{36}H^{40}N^2O^4\left\{\begin{matrix}O.SO^2.OH\\O.SO^2.OH\end{matrix}\right.$$

dont l'existence est éphémère; et ce corps, en présence de l'eau, forme de l'acide sulfurique et de la codéine qui se polymérise à l'état naissant.

Lorsque l'acide sulfurique agit sur la morphine, il se produit probablement un phénomène analogue; cependant, une portion du dérivé sulfurique ainsi formé se reconstitue en produisant du sulfate « d'apomorphine » et de l'acide sulfurique.

$$2C^{34}H^{36}N^2O^4\left\{\begin{matrix}O.SO^2.OH\\O.SO^2.OH\end{matrix}\right\} = C^{68}H^{68}N^4O^8\,2H^2SO^4 + 2H^2SO^4$$

Toutefois, on n'a pas encore trouvé le moyen d'isoler ce composé intermédiaire dont l'existence est vraisemblable.

Il y a eu lieu de remarquer qu'avec l'acide oxalique et la codéine on n'obtient qu'une quantité relativement petite des deux polymères supérieurs, de sorte qu'on peut faire cristalliser la codéine directement dans la solution éthérée des bases à l'état brut ; il se forme beaucoup plus de tricodéine par l'action de l'acide sulfurique, de sorte que la solution éthérée brute ne dépose pas de cristaux : circonstance qui a conduit Armstrong et Wright à regarder cette base comme non cristallisable.

Armstrong est le premier qui ait obtenu de la dicodéine, bien que probablement à l'état impur (1).

Nous avons signalé l'erreur d'Armstrong et de Wright dans un Mémoire précédent (2).

Action de l'acide oxalique sur la morphine.

Dans l'espoir que cette action pourrait conduire à l'isolement du polymère de la morphine qui nous manque, la dimorphine, on a chauffé de la morphine, de 140 à 150 degrés, pendant trois heures, avec trois fois son poids d'acide oxalique desséché à 110 degrés ; il s'est dégagé beaucoup d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, et il s'est formé une quantité considérable de polymères supérieurs de la morphine ; on n'a pas pu cependant isoler des produits de la réaction le corps que l'on désirait obtenir. On a ajouté du carbonate de sodium à la solution aqueuse de la masse ainsi formée ; il s'est précipité une substance blanche qui est devenue verte par le repos ; elle était partiellement soluble dans l'éther, mais la plus grande partie y était insoluble. Les extraits éthérés ont refusé de cristalliser par évaporation spontanée et ont fourni un chlorhydrate qui s'est desséché en laissant un vernis, mais pas de cristaux : « l'apomorphine » n'était donc pas un produit de la réaction. Le chlorhydrate, qui avait l'aspect d'un vernis, correspondait sous tous les rapports au chlorhydrate de trimorphine que Mayer et Wright avaient obtenu en faisant réagir l'acide sulfurique étendu sur la morphine.

Le chlorhydrate a donné naissance avec le perchlorure de fer à une coloration qui était d'abord d'un bleu pourpre qui est devenu d'un pourpre rougeâtre en quelques secondes et qui a viré promptement au rouge pourpre sale ; il a fait apparaître avec l'acide nitrique une coloration rouge sang.

On a obtenu les nombres suivants :

0gr.2785 ont donné 0.6390 de CO^2 et 0.1655 de H^2O.
0gr.5125 — 0.2320 de AgCl.

	Calculé		Trouvé.
C^{102}	1224	63.46	62.57
H^{120}	120	6.22	6.60
N^6	84	4.35	.....
O^{18}	288	14.93	.....
Cl^6	213	11.04	11.18
$C^{102}H^{114}N^6O^{18} . 6HCl$	1929	100.00	

Quand la solution de chlorhydrate (que l'on a obtenue en agitant avec de l'acide chlorhydrique la solution de la base) est très-acide, l'excès d'acide chlorhydrique réagit sur la trimorphine, en produisant une quantité considérable de dérivé chloré

$$C^{102}H^{112}Cl^2N^6O^{16} . 6HCl$$

décrit dans un précédent Mémoire (3).

Pour obtenir du chlorhydrate de trimorphine à l'état pur, il est donc nécessaire d'agiter la solution éthérée avec un peu moins d'acide chlorhydrique qu'il n'est nécessaire pour saturer

(1) Voir *Journal of the chemical Society* [2], t. IX, p. 56.
(2) *Ibid.* [2], t. XIII, p. 312.
(3) *Journal of the chemical Society*, 1873, p. 226.

la base de la solution et de neutraliser exactement la solution aqueuse en ajoutant avec précaution de l'acide chlorhydrique très-étendu.

En même temps qu'il se forme de la trimorphine, il se produit aussi beaucoup de tétramorphine qui n'est pas dissoute par l'éther; on l'a reconnue à ses propriétés physiques et en précipitant le chlorhydrate d'une solution aqueuse ne contenant que peu d'acide libre par addition d'acide chlorhydrique concentré. Un échantillon ainsi préparé, par précipitation fractionnée, a donné les nombres suivants :

$0^{gr}.3250$ ont fourni 0.1445 AgCl.

Chlore..................	=	11.01 pour 100.	
Calculé.................	=	11.04	—

SUR LES SULFATES DE NARCÉINE ET SUR D'AUTRES DÉRIVÉS DE NARCÉINE

Par MM. G.-H. Beckett et C.-R. Alder Wright.

Un Mémoire publié par l'un de nous (1) a déjà fait connaître que la narcéine possède la propriété de retenir avec une force considérable une petite quantité d'acide chlorhydrique, propriété un peu contradictoire avec celle du chlorhydrate neutre, qui est partiellement décomposé par le contact avec l'eau et qui forme alors des composés basiques cristallisables dont la composition dépend de la quantité d'eau en présence desquels ils se trouvent. Les dernières traces d'acide chlorhydrique persistent si énergiquement qu'on ne parvient pas à les faire disparaître entièrement en précipitant la solution de chlorhydrate par un alcali et en faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool. Nous avons fait et étudié diverses préparations pour voir si le sulfate partage la même propriété; mais, dans aucun cas, nous n'avons pu obtenir par des procédés simples de composé défini de composition plus basique que celle du *bisulfate*.

Quand on dissout dans un excès considérable d'acide sulfurique dilué et chaud de la narcéine cristallisée à plusieurs reprises dans l'alcool, mais retenant toujours quelques dixièmes d'acide chlorhydrique pour 100 de narcéine, il se forme par le refroidissement des cristaux qui, après deux cristallisations dans de l'eau acidulée avec l'acide sulfurique, sont complétement exempts de chlore; ce fait prouve avec évidence que le chlore a été déplacé par l'acide sulfurique et qu'il se trouvait dans la narcéine à l'état d'acide chlorhydrique. Les cristaux formés par un liquide contenant 8 à 10 équivalents d'acide sulfurique étendu avec environ 50 fois son volume d'eau ont été bien desséchés sur le filtre à pompe, légèrement lavés à l'alcool, puis à l'éther et pressés dans du papier buvard.

Ils ont alors donné les nombres suivants :

Eau dégagée à 100 degrés..................	5.20 pour 100.	
Soufre dans la substance sèche...........	3.63	—
Le sulfate anhydre de narcéine exigerait.	3.12	—

Ces cristaux contenaient donc évidemment plus d'acide sulfurique que la quantité correspondante au sulfate neutre.

On a dissous ces cristaux dans environ 2 fois leur poids d'acide sulfurique un peu chaud. Il s'est formé par le refroidissement des cristaux ayant approximativement la composition du sulfate acide :

$$C^{23}H^{29}NO^9 . H^2SO^4 . 10H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé.
Carbone	37.25	37.11
Hydrogène	6.88	6.68
Soufre.............	4.32	4.75
Perte à 100 degrés.	24.29	25.77

(1) *Étude sur le chlorhydrate de narcéine*; par M. Alder Wright (*Moniteur scientifique*, livr. 393, septembre 1874, p. 845).

A 100 degrés, ces cristaux ont fondu en une masse vitreuse; il s'est produit en même temps une petite décomposition. La masse sèche, dissoute dans l'eau, a été acidulée par l'acide sulfurique, et la solution ainsi obtenue a formé avec le carbonate de sodium une petite quantité d'un précipité non cristallin. Lorsqu'on a ajouté de l'eau, les cristaux ont été partiellement décomposés; il s'est formé une solution très-acide en même temps que des flocons de sulfate basique.

Les cristaux décrits en premier lieu, contenant 3.63 de soufre pour 100, se rapprochent de la composition :

$$7C^{23}H^{29}NO^9 . 4H^2SO^4 . 10H^2O,$$

ou :

$$3\left\{(C^{23}H^{29}NO^9)^2 . H^2SO^4\right\} + (C^{23}H^{29}NO^9) . H^2SO^4, 10H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé.
Eau.........	4.72	5.20
Soufre.......	3.52	3.63

Quand on les dissout dans 50 fois leur poids d'eau bouillante et qu'on laisse refroidir la dissolution, il se forme des cristaux qui, après dessiccation à 100 degrés, contiennent moins de soufre que ne l'exige la composition du sulfate neutre de narcéine (A). En répétant ce traitement, on donne lieu à une nouvelle perte de soufre (B). On produit le même résultat en faisant digérer ces cristaux (B) avec 100 fois leur poids d'eau froide pendant vingt-quatre heures, en filtrant et répétant trois fois cette opération.

Les cristaux primitifs, desséchés à 100 degrés, contenaient 3.61 à 3.65 de soufre pour 100.

La substance (A), desséchée à 100 degrés, contenait 2.13 de soufre pour 100.
— (B), — contenait 1.46 — —
— (C), — contenait 1.43 — —

La formule $3C^{23}H^{29}NO^9 . H^2SO^4$ exige 2.15 de soufre pour 100; $4C^{23}H^{29}NO^9 . H^2SO^4$ correspond à 1.64 pour 100; tandis que $5C^{23}H^{29}NO^9 . H^2SO^4$ exige 1.32 pour 100.

La narcéine, qui est capable de former un bisulfate en présence d'un excès suffisant d'acide sulfurique, se décompose donc, en présence de l'eau, en sels plus basiques dont la composition n'est pas déterminée, comme le fait le chlorhydrate. Tel est le résultat des expériences précédentes.

Les dernières parties d'acide sulfurique sont moins facilement détachées que les dernières parties d'acide chlorhydrique par l'action de grandes quantités d'eau; cependant le sulfate de narcéine est *complétement* décomposé par le carbonate de sodium. Les cristaux que l'on a obtenus en versant graduellement une solution aqueuse des cristaux mentionnés en premier lieu, solution contenant 3.63 de soufre pour 100, dans un excès de carbonate de sodium, ont été lavés, desséchés, et soumis à une nouvelle cristallisation dans l'alcool. On n'a plus trouvé que de légères traces de soufre dans ce nouveau produit. D'autre part, quand on a traité le chlorhydrate de la même manière, la base précipitée et cristallisée dans l'alcool contenait toujours 0.25 de chlore pour 100.

La narcéine purifiée de traces de chlore par le traitement susdit à l'acide sulfurique et par la décomposition du sulfate opérée au moyen du carbonate de sodium a été soumise à trois cristallisations dans l'alcool :

0gr.3315 ont donné 0gr.7220 de CO^2 et 0gr.1945 de H^2O.

	Calculé.		Trouvé.
C^{23}	276	59.61	59.40
H^{29}	29	6.26	6.52
N	14	3.03	.....
O^9	144	31.10	.....
$C^{25}H^{29}NO^9$	463	100.00	

Action de l'hydrogène naissant sur la narcéine.

La narcéine a été traitée par le zinc et l'acide chlorhydrique. Ce dernier a été ajouté à in-

tervalles pendant plusieurs jours et l'on a maintenu le liquide à la chaleur pour éviter la séparation de composés doubles de zinc. Enfin, on a traité le tout par un excès d'ammoniaque et on a agité le liquide avec de l'éther. On a extrait ainsi une base non cristallisable dont on n'a pu obtenir les sels sous une forme cristalline.

0gr.2145 de base, desséchés à 100 degrés, ont donné 0.5220 de CO^2 et 0.1360 de H^2O.

Carbone	66.37
Hydrogène	7.05

Ces nombres concordent avec chacune des formules suivantes :

$C^{23}H^{29}NO^6$	Carbone.	66.50	Hydrogène.	6.99
$C^{23}H^{27}NO^6$	—	66.82	—	6.54

On voit donc que l'oxygène de la narcéine peut être en partie entraîné par l'hydrogène naissant.

La base qui se produit alors ne se forme qu'en petite quantité ; et l'absence de caractère cristallin qui lui est commun, ainsi qu'à ses sels, n'invite pas à de nouvelles investigations.

Action de l'anhydride acétique sur la narcéine.

On a chauffé de la narcéine avec 3 fois son poids d'anhydride acétique à 120 degrés, pendant cinq heures. On a évaporé au bain-marie le liquide sirupeux ainsi produit et l'on a obtenu un résidu difficilement soluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'alcool. Il a été dissous dans l'acide chlorhydrique étendu et traité par le carbonate de soude et l'éther. Les extraits éthérés ont déposé par évaporation spontanée une petite quantité de cristaux présentant l'apparence de la narcéine. De ces cristaux :

0gr.1310, desséchés à 100 degrés, ont donné 0.3125 de CO^2 et 0.0730 de H^2O.

	Calculé.		Trouvé.
C^{23}	276	64.64	65.06
H^{25}	25	5.85	6.19
N	14	3.28	.....
O^7	112	26.23	.....
$C^{23}H^{25}NO^7$	427	100.00	

Quant au sel de platine,

0gr.2850 ont donné 0gr.0450 de Pt = 15.79 pour 100.
Calculé pour $(C^{23}H^{25}NO^7.HCl)^2PtCl^4$ = 15.60 pour 100.

Il semble donc que la seule action de l'acide acétique ait été de déshydrater la narcéine. On a obtenu très-peu du produit de déshydratation.

Dans une autre expérience, on a fait bouillir ensemble de la narcéine et de l'anhydride acétique (à 140 degrés environ) pendant cinq heures. On a obtenu un résultat différent. On a perçu une odeur distincte d'hypoazotide et l'on a observé le dégagement d'une petite quantité de fumée rouge. La masse produite par cette ébullition, traitée par l'acide chlorhydrique, le carbonate de sodium et l'éther, a donné une base qui a refusé de cristalliser et dont les sels étaient amorphes. Les nombres fournis par la combustion de cette base s'adaptaient à la formule $C^{23}H^{27}NO^8$. Il semble donc qu'ici aussi il y ait eu déshydratation. En tous cas, la plus grande partie de la narcéine a été altérée et transformée en produits que l'on n'a pu obtenir sous une forme convenable pour l'étude.

Action de l'iodure d'éthyle sur la narcéine.

La narcéine ne s'unit *complétement* avec l'acide chlorhydrique aqueux que si l'acide se trouve en excès considérable. En raison de ce fait, il était probable que l'iodure d'éthyle se comporterait de même. De plus, des expériences en cours d'exécution avaient déjà démontré que la narcotine soumise à des essais variés présentait toujours une propriété semblable.

On a chauffé de la narcéine à 100 degrés, dans un tube scellé, avec de l'alcool absolu et à peu près deux fois autant d'iodure d'éthyle qu'il était nécessaire pour former le composé

$C^{23}H^{29}NO^9, C^2H^5I$. Le refroidissement et le repos n'ont pas provoqué de dépôt de narcéine inaltérée ; le liquide s'est desséché en formant une masse analogue à un vernis, aisément soluble dans de l'alcool à 90 pour 100. Cette solution alcoolique a laissé déposer par le repos des cristaux granulaires consistant en éthyliodure. Les liqueurs-mères de ces cristaux ont refusé de cristalliser ; mais le produit de l'évaporation à siccité avait la même composition.

Ainsi 0gr.2400 de la préparation non cristalline, présentant l'aspect d'un vernis, ont donné (après dessiccation à 100 degrés) 0.0905 de AgI.

0gr.6385 de cristaux, desséchés à 100 degrés, ont donné 0.2400 de AgI.

		Calculé pour $C^{23}H^{29}NO^9, C^2H^5I$.	Trouvé. Cristaux.	Trouvé. Vernis.
		—	—	—
Iode	=	20.51 pour 100.	20.37	20.32

Pour voir si l'éthyliodure de narcéine se dédoublerait, au contact de l'alcool bouillant, en composés pour ainsi dire plus basiques, à l'instar du chlorhydrate et du sulfate mis en présence de l'eau, on a dissous ces cristaux dans environ 10 fois leur poids d'alcool bouillant à 90 pour 100. Il s'est déposé par le refroidissement des cristaux dont la structure était identique à celle de la substance primitive. Ils ont donné les nombres suivants :

0gr.4830, desséchés à 100 degrés, ont perdu 0.0320.....		6.62	pour 100.
Calculé pour $C^{23}H^{29}NO^3, C^2H^5I, 2H^2O$...............		5.50	—
0gr.3430 de substance sèche ont donné 0.1295 AgI	=	20.40	—
Calculé..		20.51	—

On voit donc que l'éthyliodure est plus stable que le chlorhydrate, puisque l'ébullition avec de l'alcool ne le décompose pas ; cependant, les expériences suivantes prouvent que l'éthylhydrate et le sel de platine correspondant sont beaucoup moins stables que l'éthyliodure.

En ajoutant de l'hydrate d'argent à l'éthyliodure, il se forme un liquide alcalin qui se dessèche en une masse cristalline; quand on la dissout dans l'alcool, il reste quelques cristaux penniformes de narcéine. On voit donc que l'éthylhydrate de narcéine se décompose facilement en alcool et en narcéine. On a fait un sel de platine avec l'éthylhydrate récemment précipité en ajoutant de l'acide chlorhydrique et du chlorure de platine. Ce sel était d'abord floconneux et amorphe, mais il n'a pas tardé à devenir dense et cristallin. Après dessiccation prolongée pendant plusieurs jours au-dessus de l'acide sulfurique et finalement à 100 degrés,

0gr.4355 ont donné 0.0640 de Pt..........................	=	14.70	pour 100.
Le platinochlorure de narcéine exige..............................		14.76	—
Tandis que le sel de platine de l'éthylchlorure de narcéine exigerait		14.16	—

Le sel de platine de l'éthylchlorure semble donc perdre facilement son éthyle en formant le platinochlorure cristallin de narcéine.

En résumé, l'éthyliodure de narcéine est plus stable que les sels de narcéine à acides organiques ; mais les corps dérivés de la narcéine par addition semblent former une classe caractérisée par la tendance de ces corps à se dédoubler en narcéine et en la substance additionnelle ainsi employée. On montrera, dans une communication ultérieure, que la narcotine se comporte de même. Il est probable qu'il y a quelque similitude constitutionnelle entre ces deux bases, car nous sommes parvenus à obtenir des dérivés protocatéchiques de chacune d'elles.

L'éthyliodure de narcéine exposé à l'air et à la lumière forme un composé bleu ressemblant à l'iodure d'amidon ; on est en train de faire des expériences sur ce produit.

La narcéine qui a servi aux expériences précédentes faisait partie d'un envoi considérable qui nous avait été obligeamment adressé par MM. Macfarlan et Comp., d'Édimbourg.

SUR LA SÉPARATION COMPLÈTE DE L'ARSENIC DES MATIÈRES ANIMALES ET SUR SON DOSAGE DANS LES DIVERS TISSUS.

Par M. Armand Gautier.

On sait que les diverses méthodes proposées pour la recherche médico-légale de l'arsenic, tout en permettant de reconnaître avec certitude ce métalloïde, ne sont pas suffisantes pour l'extraire sans perte et, par conséquent, pour le doser. La solution complète de cette question aurait le plus grand intérêt pour le toxicologiste, car non-seulement elle lui servirait à retrouver les moindres traces d'arsenic, mais encore elle pourrait l'aider à résoudre ces questions : A quelle époque remonte approximativement l'empoisonnement? A-t-il été aigu ou chronique? Des dosages comparatifs d'arsenic dans les divers tissus des animaux intoxiqués permettraient au physiologiste de rechercher où se localise l'arsenic et de scruter le mécanisme, encore très-obscur, de l'empoisonnement par les arsenicaux. C'est ce dernier problème que M. Scolosuboff, médecin distingué d'un hôpital de Moscou, a tenté d'éclaircir dans le laboratoire de chimie biologique que je dirige à la Faculté de médecine, et c'est pour le résoudre que j'ai cherché une méthode simple et sûre. Elle a déjà servi à l'auteur que je citais plus haut à reconnaître que l'arsenic se localise d'abord dans le système nerveux, pour passer de là dans le foie et dans les muscles; je pense qu'elle trouvera souvent aussi d'heureuses applications en toxicologie.

Le moyen que je propose pour détruire d'abord la substance animale et en isoler tout l'arsenic consiste à la traiter successivement par l'acide nitrique pur ordinaire, l'acide sulfurique et enfin l'acide nitrique. Ce procédé a cet avantage sur ceux d'Orfila (1) et de Filhol (2), qu'il rappelle, d'éviter toutes les causes d'erreur, dont nous dirons un mot plus loin, et de permettre d'extraire des tissus la *totalité* de l'arsenic qu'ils contiennent ou qu'on y introduit.

Voici comment je procède : 100 grammes de muscles, de foie ou de cerveau sont coupés en morceaux et introduits à l'état frais dans une capsule de 600 centimètres cubes avec 30 grammes d'acide nitrique. La matière animale se liquéfie peu à peu, grâce à un feu modéré. Lorsque la masse est devenue visqueuse et tend à s'attacher aux parois, on retire la capsule du feu, sinon une vive attaque aurait bientôt lieu qui carboniserait le tout, quelquefois avec flamme, et perte d'arsenic. On ajoute alors 6 grammes d'acide sulfurique et l'on chauffe modérément jusqu'à ce que la matière, brun noirâtre, tende à s'attacher au fond du vase. On fait à ce moment tomber sur la masse, échauffée jusqu'au point où l'acide sulfurique qui l'imprègne commence à émettre quelques vapeurs, 15 grammes d'acide nitrique que l'on projette goutte à goutte. Le tout se reliquéfie, d'abondantes vapeurs nitreuses se dégagent, et l'on chauffe enfin jusqu'à ce que la matière commence à se carboniser en donnant des vapeurs denses. Cela fait, le résidu noir ainsi obtenu est facilement pulvérisé et épuisé par l'eau bouillante. En général la liqueur filtrée est couleur madère clair; elle ne contient pas de produits nitrés décelables par le sufate ferreux sulfurique. A ce liquide chaud on ajoute quelques gouttes de bisulfite de soude, jusqu'à ce qu'il émette l'odeur d'acide sulfureux, et l'on précipite à la manière ordinaire le sulfure d'arsenic par l'hydrogène sulfuré, etc.

Je reviens à l'attaque de la matière suspecte par l'acide nitrique. Dans cette première phase, les chlorures contenus dans les substances organiques sont, pour la plus grande part du moins, détruits par l'excès d'acide nitrique; l'eau régale formée, extrêmement pauvre en acide chlorhydrique, permet de chasser le chlore sans qu'une trace d'arsenic puisse se volatiliser. Je m'en suis assuré directement; 0gr.005 d'acide arsénieux ont été dissous dans

(1) Il proposait, dès 1839, de carboniser les matières suspectes avec de l'acide nitrique.

(2) Il attaque les matières animales avec leur poids d'acide nitrique mêlé d'une faible proportion d'acide sulfurique (15 gouttes pour 100 grammes).

30 grammes d'acide nitrique; à la liqueur on a ajouté 0gr.5 de sel marin, et évaporé à sec. Dans le résidu, l'arsenic a été dosé. Il pesait 0gr.00367, au lieu de 0gr.00378, qui est le nombre théorique.

J'ai fait encore l'expérience suivante : 0gr.005 d'acide arsénieux pur furent dissous dans 150 grammes d'une eau régale formée de 1 volume d'acide nitrique pour 3 volumes d'acide chlorhydrique; le tout fut mis à bouillir. Au résidu sec on ajouta 40 grammes d'acide chlorhydrique fumant, on évapora de nouveau, et l'on dosa, sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien, l'acide arsénique restant. Il pesait 0gr.0090; ce qui, transformé par le calcul en acide arsénieux, correspond à 0gr.00469 au lieu de 0gr.005 qui avaient été pris. C'est donc à peine si 0gr.0003 d'acide arsénieux avaient été volatilisés à l'état de chlorure d'arsenic dans ces conditions en apparence si propres à le produire.

Lorsque, dans la seconde phase du procédé que je propose, on ajoute de l'acide sulfurique à la matière déjà profondément attaquée par l'acide nitrique, l'oxydation devient très-puissante, mais la destruction se fait sans qu'il y ait jamais déflagration, comme l'avait déjà remarqué Filhol.

Enfin, pour éviter la réduction de l'acide sulfurique, pour assurer la destruction plus complète de la matière organique arsenicale, et réduire la masse en une faible quantité (de 3 à 4 grammes pour 100 grammes de muscles) d'un charbon léger, et facile à laver, on ajoute, dans la troisième phase, de l'acide nitrique qui, à cette température, attaque encore la matière, sans que l'acide sulfurique puisse être réduit et sans que le sulfure d'arsenic puisse naître en présence de l'excès d'acide nitrique et des corps nitrés du carbone. La matière charbonneuse, épuisée à l'eau bouillante, ne contient plus d'arsenic. Je m'en suis assuré de deux manières :

1° J'ai traité le charbon provenant d'une expérience qui m'avait donné un anneau arsenical pesant 0gr.0047 par la méthode de Devergie, et je n'ai recueilli, à l'appareil de Marsh, qu'une trace *à peine visible* d'arsenic.

2° J'ai dosé l'arsenic retiré par ma méthode de 100 grammes de muscles de bœuf auxquels j'avais ajouté 0gr.005 d'acide arsénieux. Il pesait 0gr.00365 au lieu de 0gr.00378 que demande la théorie. Une très-minime quantité d'arsenic avait donc été perdue et pouvait rester dans le charbon.

Il me sera facile de montrer qu'à sa grande rapidité mon procédé joint l'avantage de jouir d'une sensibilité extrême. 20 grammes du cerveau d'un chien intoxiqué chroniquement depuis un mois ont donné, traités comme je l'ai dit plus haut, un bel anneau arsenical bien opaque, pesant 0gr.00171. Une quantité vingt fois moindre de substance cérébrale aurait certainement encore donné un anneau notable. 2 grammes de la moelle d'un lapin ayant reçu depuis quinze jours de 0gr 005 à 0gr.050 d'acide arsénieux donnèrent par ma méthode un bel anneau miroitant d'arsenic, de plus de 1 centimètre.

L'arsenic pouvant exister dans les matières suspectes peut, en suivant la marche que j'indique, être entièrement extrait et dosé.

En effet, dans 100 grammes de sang de bœuf, je versai 0gr.0025 d'acide arsénieux; le tout fut évaporé à sec et traité comme ci-dessus. L'anneau arsenical pesa 0gr.00178 au lieu de 0gr.00188, poids théorique; 100 grammes de muscles frais hachés reçurent 0gr.005 d'acide arsénieux, le tout fut desséché deux heures à 100 degrés. L'anneau extrait par la méthode que je propose pesa 0gr.00372 au lieu de 0gr.00379 que demande la théorie.

Il me paraît donc démontré qu'on peut, par cette voie, isoler la totalité de l'arsenic contenu dans les matières suspectes, ce qu'aucune autre méthode n'a jusqu'ici résolu. Il me reste à dire comment on doit se servir de l'appareil de Marsh, pour le rendre propre à doser l'arsenic à l'état métalloïdique.

CONDUITE DE L'APPAREIL DE MARSH; — SON APPLICATION AU DOSAGE DE L'ARSENIC CONTENU DANS LES MATIÈRES ORGANIQUES.

J'ai montré que l'on peut toujours, en détruisant les tissus successivement par l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide nitrique, extraire, sans perte, du résidu charbonneux

la totalité de l'arsenic. On sait que ce métalloïde peut être alors transformé par des méthodes connues en sulfure d'arsenic, puis en acide arsénique, et versé enfin dans l'appareil de Marsh. Cette pratique, en général, suivie par les toxicologistes pour déceler l'arsenic, serait plus précieuse encore si elle permettait de reconnaître et de peser en même temps ce métalloïde. En effet, les méthodes de dosage de l'arsenic (à l'état d'arséniate ammonio-magnésien; d'arséniate basique de fer; par les sels d'or, d'urane; par liqueurs titrées, etc.) ne peuvent s'appliquer dans la plupart des cas dont nous nous occupons, parce qu'une faible quantité de matière organique accompagne le plus souvent l'arsenic, parce qu'on ne dispose que de très-minimes quantités du corps à doser, mais surtout parce qu'il est avant tout important de pouvoir affirmer l'existence ou l'absence de l'arsenic, et que seul l'appareil de Marsh résout cette question d'nne manière sûre. Malheureusement la plupart des auteurs paraissent ne pas avoir réussi à transformer *entièrement*, par l'hydrogène naissant, les acides arsénieux ou arsénique en hydrogène arsénié volatil, et plusieurs admettent que l'arsenic métalloïdique se dépose en partie dans l'appareil de Marsh ou passe à l'état d'hydrure solide. C'est cette dernière opinion qu'adopte Draggendorff dans sa *Toxicologie* (1), se fondant surtout sur ce qu'il n'a pu réussir à recueillir tout l'arsenic versé dans l'appareil, même en continuant à faire lentement marcher le courant d'hydrogène durant une journée entière.

Mes expériences sont contraires à ces théories, car je suis parvenu à obtenir des anneaux d'arsenic correspondant, à moins de 1 décimilligramme près, au poids de celui que l'on versait dans l'appareil.

Je me sers d'un flacon de 180 à 200 centimètres cubes de capacité, plongeant dans de l'eau froide et dans lequel j'introduis 25 grammes de zinc pur. L'hydrogène et les gaz qui s'en dégagent, par l'action de l'acide sulfurique, passent sur un tampon d'amiante, puis dans un tube de verre vert de 2 millimètres de diamètre, entouré de clinquant sur 20 à 25 centimètres et chauffé, dans cette partie, par des charbons. L'acide sulfurique que j'emploie au début est de l'acide pur, dilué de cinq fois son poids d'eau ; je l'appellerai *acide dilué normal.* Lorsque, grâce au dégagement d'hydrogène, que j'excite en versant quelques gouttes de chlorure de platine, tout l'air a été chassé de l'appareil, je dissous la liqueur arsenicale, provenant des traitements indiqués dans ma précédente Note, dans 45 grammes de cet acide dilué, et j'ajoute au tout 5 grammes d'acide sulfurique pur; je verse par petites portions cette liqueur refroidie dans l'appareil, de façon à n'avoir jamais trace de taches arsenicales, sur une soucoupe. Une heure est nécessaire, pour verser ainsi 0gr.005 d'acide arsénieux, quantité plus grande que celle que l'on retire généralement de 200 grammes de matière suspecte. Cela fait, j'ajoute à 25 grammes d'*acide dilué normal* 5 grammes d'acide sulfurique pur; je jette encore peu à peu cette solution sur le zinc ; enfin je mêle, à 25 grammes du même acide dilué, 12 grammes d'acide sulfurique normal, et je verse encore dans l'appareil de Marsh. Je me suis assuré qu'en agissant ainsi on dilue le moins possible la liqueur suspecte, on n'a jamais d'échauffement du contenu ni de production d'acide sulfurique et d'hydrogène sulfuré, enfin qu'on parvient à extraire *tout* l'arsenic dans l'espace de deux heures et demie à trois heures.

Quand la liqueur du flacon ne contient plus que des traces des composés arsenicaux solubles, les dernières portions ne se transforment en AsH^3 qu'avec une excessive lenteur, ce qui doit faire exclure l'usage de l'acide sulfurique étendu de dix fois ou huit fois son volume d'eau, comme le veut Draggendorf. On devra se garder surtout de suivre le conseil du même auteur (*loc. cit.*, p. 64), qui veut que, lorsque, grâce à l'emploi d'un acide trop dilué, le flacon de l'appareil se trouve rempli de liquide, on jette le contenu pour recommencer avec de nouvelles portions, comme si l'on débutait. Agir ainsi, c'est rejeter le corps du délit et perdre d'autant plus d'arsenic que la liqueur est plus diluée et son volume plus grand.

En suivant ces précautions, j'ai obtenu les nombres suivants :

---

(1) Voir l'édition française publiée par Savy. Paris, 1873, p. 60.

Quantités d'arsenic versées dans l'appareil de Marsh.	POIDS de l'anneau arsenical obtenu.	POIDS théorique de l'anneau.
$0^{gr}.005$ de As^2O^3 avec 5 gouttes de $PtCl^4$ au vingtième...........	$0^{gr}.00377$	$0^{gr}.00379$
$0^{gr}.005$ de As^2O^3 avec 2 gouttes de $PtCl^4$ au vingtième...........	$0^{gr}.00367$	$0^{gr}.00379$
$0^{gr}.005$ de As^2O^3, transformé d'abord en *acide arsénique*, avec 4 gouttes de $PtCl^4$..............................	$0^{gr}.00375$	$0^{gr}.00379$
$0^{gr}.005$ de As^2O^3 mêlés à 100 grammes de muscles, repris par ma méthode, As^2O^5 versé dans l'appareil..............	$0^{gr}.00372$	$0^{gr}.00379$
$0^{gr}.025$ de As^2O^3, mêlés à 100 grammes de sang, traités de même.	$0^{gr}.00178.$	$0^{gr}.00188$

Ainsi, je puis affirmer qu'il ne se fait pas trace d'hydrogène arsénié solide, ni d'arsenic, et que cette méthode permet de doser l'arsenic, même en présence d'une faible quantité de matière organique, qu'il soit à l'état d'acide arsénieux ou même d'acide arsénique.

Il est loin d'en être ainsi lorsque, pour obvier au difficile dégagement d'hydrogène que donne le zinc pur, on verse dans l'appareil quelques gouttes d'une solution de sulfate de cuivre. Cette pratique doit être rejetée. Quelques soins que l'on prenne dans ce cas, et quelque temps *que l'on fasse marcher l'appareil*, la perte d'arsenic recueilli sous forme d'anneau s'élève, pour 4 à 10 milligrammes d'acide arsénieux, au tiers et quelquefois au quart de la quantité versée dans le flacon. Voici le résumé de mes expériences à cet égard :

Quantité du composé arsenical versé dans l'appareil.	POIDS de l'anneau. arsenical obtenu.	POIDS théorique de l'anneau.
$0^{gr}.005$ de As^2O^3 avec 3 gouttes de SO^4Cu au dixième...........	$0^{gr}.00296$	$0^{gr}.00379$
$0^{gr}.010$ de As^2O^3 avec quelques gouttes de SO^4Cu au dixième.....	$0^{gr}.0048$	$0^{gr}.00758$
$0^{gr}.005$ de As^2O^3 avec 45 gouttes de SO^4Cu au dixième...........	$0^{gr}.00277$	$0^{gr}.00379$
$0^{gr}.005$ de As^2O^3, transformé auparavant en As^2O^4, avec 3 gouttes de SO^4Cu au dixième..............................	$0^{gr}.0023$	$0^{gr}.00379$

Je dois ajouter que, non-seulement les sels de cuivre diminuent le poids de l'anneau arsenical, mais qu'ils augmentent beaucoup, surtout avec des liqueurs diluées, le temps qui lui est nécessaire pour apparaître. Il pourrait se faire, dans ces conditions, que des traces d'arsenic qui se trouveraient dans le zinc ou l'acide sulfurique ne donnassent pas d'anneau, même au bout d'une demi-heure d'essai à blanc, et que l'expert, se croyant suffisamment renseigné, versât alors les matières suspectes, mais non arsenicales, dans l'appareil. Grâce à la très-lente formation de l'anneau en présence du cuivre, dans ces liqueurs très-étendues, l'arsenic dont on pourrait alors recueillir des traces serait attribué aux dernières substances versées dans l'appareil, tandis qu'il proviendrait en réalité de celui qui était contenu dans es réactifs. (*Comptes-rendus de l'Académie.*)

PRÉPARATION DU TUNGSTÈNE. — COMPOSITION ET ANALYSE DU WOLFRAM.

Par M. FERDINAND JEAN.

Les alliages de cuivre et les alliages blancs, analogues à l'alfénide, dans lesquels on fait entrer de petites quantités de tungstène, acquièrent une dureté remarquable et une grande résistance à l'oxydation. Ces qualités et la belle couleur jaune d'or ou blanc d'argent que ces alliages possèdent, permettront sans doute de les utiliser dans les arts ou comme alliages monétaires. On sait, en outre, depuis longtemps, que le tungstène communique une grande dureté au fer, et que l'acier de tungstène offre une telle résistanee qu'il peut être utilisé pour percer, forer, etc., l'acier ordinaire.

Le procédé auquel on a recours ordinairement pour préparer le tungstène repose sur la réduction de l'acide tungstique, acide que l'on obtient soit en attaquant le wolfram par l'eau régale, soit en formant un tungstate alcalin que l'on décompose ensuite par un acide. L'acide

tungstique, préparé par ces procédés, atteint un prix élevé, et les impuretés qu'il renferme imposent la nécessité de le traiter par la méthode longue et dispendieuse, que Scheibler a indiquée, pour en opérer la purification.

Comme la préparation des alliages exige l'emploi d'un tungstène complétement exempt de fer, j'ai recherché un procédé qui permît d'obtenir ce métal industriellement et dans un état de pureté suffisant pour les besoins de la métallurgie, la préparation des alliages et les applications diverses qui se développeraient sans doute si ce métal était préparé économiquement.

Le procédé qui m'a paru convenir le mieux pour préparer le tungstène consiste à chauffer au rouge naissant, pendant une demi-heure, dans un creuset ou dans un four à réverbère, le wolfram réduit en poudre impalpable et mélangé intimement avec 30 pour 100 de carbonate de chaux et 20 à 30 pour 100 de chlorure de sodium. Lorsque le mélange est refroidi, on le pulvérise et on le fait bouillir pendant un quart d'heure avec de l'acide chlorhydrique qui dissout la chaux, les oxydes de fer et de manganèse, avec dégagement de chlore, et laisse à l'état insoluble tout l'acide tungstique, sous forme d'une poudre cristalline d'un beau jaune citrin, qu'il suffit de purifier par quelques lavages avec de l'eau acidulée et de réduire au rouge vif par l'hydrogène ou dans un creuset brasqué pour le transformer en tungstène.

La séparation de l'acide tungstique s'obtient par ce procédé d'une façon si complète que les liqueurs acides, traitées par un excès de zinc, n'accusent aucune coloration bleue.

La seule impureté que peut retenir le tungstène, préparé par mon procédé, est une petite quantité de silice qui, dans mes essais, a varié de 2 à 1.7 pour 100. Il faut donc s'attacher à séparer aussi complétement que possible la gangue du minerai avant d'en effectuer la pulvérisation.

La décomposition du wolfram peut s'obtenir avec des quantités moindres de carbonate de chaux et de chlorure de sodium que celles que j'ai indiquées; par exemple, avec 16 pour 100 de carbonate de chaux; dans ces conditions, il se forme un tungstate acide de chaux; mais, en opérant en grand, il est préférable d'employer une dose de chaux suffisante pour former un tungstate neutre, afin d'assurer la complète décomposition du wolfram.

Avec le carbonate de chaux pur, sans addition de chlorure de sodium, il m'a été impossible de décomposer complétement le wolfram. Même en portant le mélange à une température assez élevée pour caustifier le carbonate de chaux, j'ai toujours obtenu dans ce cas, au lieu d'acide tungstique, une matière verte retenant beaucoup de fer et qui paraît se former sous l'influence d'une température élevée; mais, avec 30 pour 100 de chaux pure, la décomposition se fait facilement au rouge naissant.

Les sulfates, les carbonates alcalins et le chlorure de calcium peuvent remplacer le chlorure de sodium dans l'attaqne du wolfram. Je n'ai pu trouver l'explication du rôle de ces sels solubles, et je dois me borner à indiquer la nécessité de leur emploi pour obtenir la complète décomposition du wolfram.

COMPOSITION DU WOLFRAM.

La décomposition du wolfram, par la chaux et le chlorure de sodium, s'obtient si facilement que cette réaction fournit un moyen commode que j'ai mis à profit pour étudier la composition du wolfram. Cette étude n'était pas inutile, car il est peu de minéraux dont la composition soit aussi diversement interprétée.

Ainsi, dans le *Dictionnaire des analyses chimiques*, on trouve deux analyses du wolfram, dues à Vauquelin et à d'Elhuyart, d'après lesquelles ce minerai serait un tungstate de peroxydes de fer et de manganèse. Dans son *Traité de chimie*, M. Daxhelet considère le wolfram comme un mélange d'oxyde de tungstyle, de ferrosum et de manganosum. Par ses recherches sur les chlorures de tungstène, Wœlher a été conduit à admettre que le wolfram ne renferme pas d'acide tungstique, mais de l'oxyde de tungstène, opinion que partage Schaffgosth. Pour Berzélius, le wolfram est un composé d'acide tungsteux (WO^2) et de protoxydes de fer et de manganèse.

Enfin, plus récemment, M. Margueritte s'est basé sur l'étude de l'action de l'acide chlorhydrique sur le wolfram, pour admettre que dans ce minerai le tungstène est à l'état d'oxyde

bleu, que le fer y préexiste au maximum, et que l'acide tungstique et le protoxyde de fer, obtenus en décomposant le wolfram par l'acide chlorhydrique, ne sont que la conséquence des moyens analytiques employés, et que ces deux produits se forment ultérieurement l'un par l'autre.

Les réactions signalées par M. Marguerite ayant été étudiées à nouveau par M. Ebelmen, ce savant les a interprétées dans un sens tout opposé, et a conclu de ses propres expériences que le wolfram est un tungstate de protoxydes de fer et de manganèse.

L'incertitude qui règne sur la composition du wolfram ressort, du reste, bien clairement de ces quelques lignes empruntées à la *Docimasie* de Rivot : « On a fait, dit-il, de nombreuses analyses de wolfram provenant de localités différentes; dans toutes on a trouvé seulement de l'acide tungstique, et les oxydes de fer et de manganèse; mais on n'a pas encore pu déterminer rigoureusement l'état d'oxydation de ces deux métaux. » Et Rivot aurait pu ajouter que le même doute subsiste sur le degré d'oxydation du tungstène contenu dans le wolfram.

Les expériences que je vais rapporter me paraissent de nature à démontrer très-nettement la composition du wolfram.

J'ai introduit dans une nacelle de platine un mélange formé de 1 gramme de wolfram, 0gr.3 de chaux pure et 0gr.3 de chlorure de sodium anhydre. La nacelle, après avoir été pesée avec le mélange, a été placée dans un tube de porcelaine, au travers duquel j'ai fait passer, pendant une demi-heure, un courant d'azote pur et sec. Ce gaz était produit par l'action du chlorure de chaux sur le chlorure d'ammonium; l'azote dégagé passait d'abord dans des flacons laveurs contenant du protochlorure de cuivre, de l'acide sulfurique, puis dans un grand nombre de cloches remplies de chlorure de calcium et de chaux sodée, et le gaz, avant d'arriver dans le tube de porcelaine, était encore purifié par un passage sur des tournures de cuivre chauffées au rouge.

L'air ayant été expulsé et remplacé par une atmosphère d'azote pur, j'ai fixé à la partie postérieure du tube de porcelaine un tube en U rempli de ponce sulfurique, et le tube contenant le mélange de wolfram et de chaux salée a été maintenu, pendant une demi-heure, au rouge naissant. Ce laps de temps écoulé, on a laissé refroidir l'appareil dans l'atmosphère d'azote avant d'en retirer la nacelle de platine.

Après l'opération, le mélange contenu dans la nacelle avait perdu 0gr.003. Cette perte de poids, tout à fait insignifiante, n'est due qu'à des traces de chlorure de sodium qui, imparfaitement mélangées avec la chaux, se sont volatilisées et condensées dans la partie froide du tube de porcelaine et à de petites quantités d'acide carbonique provenant de la chaux, puisque le poids du tube contenant la ponce sulfurique ne varia pas, ce qui serait arrivé si cette perte de 0gr.003 était due à la réduction d'un des oxydes du wolfram.

Une partie du mélange calciné fut alors introduite dans un petit ballon contenant de l'acide chlorhydrique, dans lequel on fit passer un courant de gaz carbonique. L'acide ayant été porté à l'ébullition, détermina la précipitation de l'acide tungstique et la dissolution des oxydes *sans aucun dégagement de chlore.*

Cette solution acide, convenablement étendue d'eau et essayée avec les prussiates, n'indiqua que des traces de perchlorure de fer pour une grande quantité de protochlorure,

Les résultats fournis par cette expérience, que j'ai répétée plusieurs fois, montrent que dans le wolfram le fer et le manganèse préexistent à l'état de protoxydes, et le tungstène à l'état d'acide tungstique. La petite quantité de peroxyde de fer que j'ai signalée provenait du wolfram natif; car j'ai reconnu sur les échantillons de wolfram cristallisé, qui m'ont servi pour mes essais, de très-légers enduits de peroxyde de fer à la surface des parties clivables de ce minerai.

Pour démontrer que le tungstène préexiste bien à l'état d'acide tungstique dans le wolfram et qu'il ne se forme pas ultérieurement par la réduction du perchlorure de fer, comme le supposait M. Margueritte, j'ai fondu le reste du mélange calciné, dans un creuset de platine, avec du carbonate de soude anhydre et dans une atmosphère d'acide carbonique. En reprenant par l'eau la masse fondue, et séparant par le filtre les oxydes de fer, de manganèse et le carbonate de chaux, j'ai obtenu une solution où l'acide chlorhydrique a déterminé la formation d'un précipité d'abord blanc, puis jaune, d'acide tungstique.

Comme contrôle de ces expériences, j'ai calciné à l'air, dans une capsule de platine, 1 gramme de wolfram avec de la chaux salée, et j'ai obtenu une augmentation de poids de 3.65 pour 100, augmentation qui correspond exactement à la transformation des protoxydes en peroxydes. Ce mélange, calciné à l'air, ayant été traité par l'acide chlorhydrique, a dégagé $4^{gr}.9$ pour 100 de chlore, quantité qui se rapporte au poids du protoxyde de manganèse trouvé par l'analyse et transformé en peroxyde par la calcination à l'air.

Ces résultats m'autorisent donc à conclure, avec M. Ebelmen, que le wolfram est bien un tungstate de protoxyde de fer et de manganèse.

ANALYSE DU WOLFRAM.

L'analyse du wolfram ne laisse pas de présenter quelques difficultés : l'attaque du minerai par l'eau régale est très-lente, souvent incomplète, et l'acide tungstique séparé est impur. Si l'on fond le minerai avec des carbonates alcalins, il est à peu près impossible d'obtenir une désagrégation intégrale, et la séparation ultérieure de l'acide tungstique, des alcalis et de la silice ne peut s'obtenir exactement qu'en précipitant l'acide tungstique par le proto-nitrate de mercure, ce qui complique beaucoup l'analyse.

En ayant recours au mode de décomposition que j'ai indiqué pour la préparation de l'acide tungstique, on peut effectuer exactement l'analyse du wolfram.

Dans ce but, on mélange intimement 1 gramme du wolfram à essayer avec $0^{gr}.5$ de carbonate de chaux pur et $0^{gr}.5$ de chlorure de sodium fondu, et on calcine le tout, pendant une demi-heure, dans une nacelle de platine maintenue dans une atmosphère d'azote pur et sec. Après la calcination, le mélange est traité à chaud par l'acide chlorhydrique qui sépare l'acide tungstique à l'état insoluble, et dissout les oxydes de fer, de manganèse, la chaux, etc.; on étend d'eau et l'on filtre.

Dans une partie de la liqueur filtrée, on titre le peroxyde de fer par le procédé que j'ai indiqué, avec les protochlorures de cuivre et d'étain (1); puis, dans le reste de la liqueur, qu'on oxyde avec du chlorate de potasse, on précipite la totalité du fer à l'état d'hydrate de peroxyde par l'ébullition avec l'acétate de soude.

La solution, séparée du fer, étant additionnée de sulfure d'ammonium, abandonne le manganèse à l'état de sulfure, que l'on transforme par l'action de l'acide nitrique et la calcination en oxyde rouge que l'on pèse.

Par l'évaporation des liqueurs filtrées, où l'on peut, au besoin, doser la chaux et la magnésie, on sépare une partie de la silice qui avait été dissoute lors de l'attaque par l'acide chlorhydrique, et on la recueille sur un filtre.

Avec des minerais contenant de la silice, il ne faut pas peser directement l'acide tungstique qui en provient, parce que cet acide retient toujours un peu de silice (2). Il est nécessaire, dans ce cas, de laver abondamment, avec de l'eau contenant son volume d'ammoniaque à 22 degrés, l'acide tungstique, placé sur un filtre, jusqu'à ce que tout se dissolve. En abondonnant la solution ammoniacale de tungstate d'ammoniaque à un repos de cinq à six heures, la silice se précipite complétement, et on la recueille sur le filtre contenant déjà la silice obtenue par l'évaporation des liqueurs acides, et l'on calcine le tout.

La solution de tungstate d'ammoniaque, débarrassée de la silice, est alors évaporée à siccité et le résidu de l'évaporation traité par l'acide nitrique, puis soumis à la calcination, donne l'acide tungstique pur que l'on pèse.

Dans les essais qui ont seulement pour but de déterminer la teneur du wolfram en acide tungstique, on peut effectuer, au contact de l'air, la calcination du mélange de wolfram avec la chaux sodée; car la décomposition, dans une atmosphère d'azote, n'a pour objet que de permettre de doser le peroxyde de fer.

---

(1) *Moniteur scientifique*, livraison de juin 1875.

(2) Il se forme, sans doute, du silico-tungstate d'ammoniaque.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 20 septembre. — Résumé des observations du soleil et des planètes Mercure, Vénus, Mars, Jupiter, Saturne et Uranus, faites à l'Observatoire de Paris pendant l'année 1874; par M. Le Verrier.

— Sur une particularité anatomique remarquable du rhinocéros; par MM. Paul et Henri Gervais.

— Addition à la Note relative au théorème de M. Bienaymé; par M. J. Bertrand.

— Caractères chimiques et spectroscopiques d'un nouveau métal, le gallium, découvert dans une blende de la mine de Pierrefitte, vallée d'Argèles (Pyrénées). Note de M. Lecoq de Boisbaudran, présentée par M. Wurtz. — Voici la Note complète du *Compte-rendu* sur ce métal hypothétique qu'on aurait bien dû n'appeler *gallium* que lorsqu'une quantité un peu plus palpable eût permis au moins de le voir autrement qu'au spectroscope. Espérons cependant que l'auteur ne s'est pas fait illusion et que M. Wurtz ne s'est pas compromis en patronnant ce nouveau métal.

« M. Wurtz prie l'Académie, au nom de M. Lecoq de Boisbaudran, de faire ouvrir un pli cacheté qu'il lui a adressé et qui a été inscrit, dans la séance du 30 août 1875, sous le n° 2942.

Ce pli est ouvert en séance par M. le Secrétaire perpétuel. Il contient la Note suivante :

Avant-hier, vendredi 27 août 1875, entre 3 et 4 heures du soir, j'ai trouvé des indices de l'existence probable d'un nouveau corps simple, dans les produits de l'examen chimique d'une blende provenant de la mine de Pierrefite, vallée d'Argelès (Pyrénées).

Voici les données que j'ai pu recueillir jusqu'ici :

1° L'oxyde (ou peut-être un sous-sel) est précipité à la longue par le zinc métallique, dans une solution contenant des chlorures et des sulfates. Il ne paraît pas que ce soit le métal lui-même qui se réduise par le zinc.

2° Le chlorure est précipité par une faible quantité d'ammoniaque. Dans un mélange contenant un excès de chlorure de zinc, le nouveau corps est précipité avant le zinc, lorsqu'on traite la liqueur par de l'ammoniaque en quantité insuffisante. Dès le deuxième précipité, la proportion devient faible, presque tout se trouvant dans la première fraction.

3° Même dans des conditions qui doivent correspondre à un état de peroxydation (1), l'oxyde est soluble dans l'ammoniaque en excès.

4° Les sels sont précipités par le sulfhydrate d'ammoniaque, dont un excès ne paraît pas redissoudre notablement le sulfure formé.

5° Les sels sont précipités par l'acide sulfhydrique en présence d'acétate d'ammoniaque et de beaucoup d'acide acétique libre. En présence du zinc, le nouveau corps se concentre dans les premiers sulfures déposés. Il a fallu néanmoins six précipitations successives pour le voir disparaître à peu près complétement du sulfure de zinc.

6° Les sels ne sont pas précipités par l'acide sulfhydrique en solution légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique.

7° L'oxyde se redissout dans un excès de carbonate d'ammoniaque, en même temps que le zinc.

8° La quantité extrêmement faible de substance dont je dispose ne m'a pas permis d'isoler le nouveau corps de l'excès de zinc qui l'accompagne. Les quelques gouttes de chlorure de zinc dans lesquelles j'ai *concentré* la nouvelle substance donnent, sous l'action de l'étincelle électrique (2), un spectre composé principalement d'une raie violette, étroite, facilement visible, placée, à peu de chose près, à 417 sur l'échelle des longueurs d'onde. J'ai aussi aperçu une très-faible raie vers 404.

Je poursuis cette étude et j'espère pouvoir me procurer, dans quelques jours, un peu plus de matière première, afin de déterminer les réactions de la nouvelle substance.

(1) Dans l'hypothèse où le corps posséderait 2 degrés d'oxydation, analogues à ceux du fer.

(2) En employant les petits tubes décrits dans mon ouvrage : *Spectres lumineux*, p. 15.

Une Note additionnelle, présentée dans la séance de ce jour, contient les détails complémentaires qui suivent :

Les expériences que j'ai exécutées depuis le 29 août me confirment dans la pensée que le corps observé doit être considéré comme un nouvel élément, auquel je propose de donner le nom de *gallium.*

9° Le sulfure est réellement insoluble dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque.

10° Bien que la quantité dont je dispose soit encore très-faible, j'ai obtenu le chlorure dans un état de concentration tel, que la raie 417 est déjà assez brillante sous l'action de l'étincelle d'induction.

11° Le chlorure donne la raie 417 dans la flamme du gaz, mais elle y est plus faible qu'avec l'étincelle éclatant sur la solution.

12° Les sels sont facilement précipités à froid par le carbonate de baryte.

13° Dans un mélange avec un grand excès de chlorure de zinc, le nouveau corps est précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque, avec les premières portions du sulfure de zinc.

14° Des évaporations réitérées avec de grands excès d'eau régale ne paraissent occasionner aucune perte par volatilisation de chlorure.

15° Le sulfure me paraît devoir être blanc comme celui du zinc. Ce point est à éclaircir, après purification complète de la substance.

16° Quand on chauffe du chlorure de zinc hydraté, contenant des traces du nouveau corps, jusqu'au point où il se forme une petite quantité d'oxychlorure de zinc, tout le gallium reste à l'état insoluble (sous forme d'oxychlorure, je suppose).

17° Le spectre est plus brillant avec une étincelle de longueur moyenne qu'avec une étincelle très-courte. »

— Théorème sur la composition des covariants; par M. C. Jordan.

— Note préliminaire sur le rôle de la gaîne protectrice dans les dicotylédonées herbacées; par M. J. Vesque.

— Sur une colonne verticale de vapeurs, observée en ballon; par M. W. de Fonvielle. — Cette Note est renvoyée à l'examen de M. Faye dont elle fera peut-être le bonheur.

— M. J. Peroche adresse, de Bar-le-Duc, une Note relative aux dépôts d'alluvion et à l'état glaciaire.

— M. A. Brachet adresse une Note relative à une nouvelle disposition de la lunette astronomique, permettant de la transformer en une lunette propre aux observations zénithales, ou en un hélioscope de Foucault à tube aérien.

— M. le Secrétaire perpétuel signale le premier volume des *Recherches expérimentales sur l'élasticité des gaz* publiées en langue russe; par M. D. Mendeleeff.

— Sur le développement et la structure des glandes foliaires intérieures; par M. Joannes Chatin.

— Observations de M. Trecul au sujet de cette Note.

— Existence et développement de la zone à *Avicula contorta* dans l'île de Corse. Note de MM. L. Dieulafait et Hollande.

— Sur la théorie de la grêle. Note de M. E. Renou, présentée par M. Ch. Sainte-Claire Deville.

— Sur des grêlons recueillis à Criel-sur-Mer, pendant l'orage du 12 août 1875. Note de M. A. Landrin.

— M. E. Duchemin adresse une Note relative à des épreuves auxquelles a été soumise sa boussole à aimant circulaire sous les hautes latitudes. Nous avons publié cette Note dans notre dernier numéro (page 971).

Séance du 27 septembre. — M. Resal présente à l'Académie le troisième volume de son *Traité de mécanique générale* et l'accompagne d'une Note explicative.

— Observations méridiennes des petites planètes, faites à l'observatoire de Paris, pendant le premier semestre de 1871 ; par M. Le Verrier.

— Sur la formation de la grêle; réponse à une Note de M. Renou; par M. Faye.

— Douzième Note sur la conductibilité électrique des corps médiocrement conducteurs

par M. Th. Du Moncel. — L'auteur examine dans cette Note la conductibilité électrique des minerais métalliques. Voici les déductions qu'il tire de ses expériences :

1° Les minerais métalliques, quand ils ont un certain degré de conductibilité, engendrent généralement, sous l'influence de la chaleur, des effets thermo-électriques, et cette influence calorifique augmente ou diminue le pouvoir conducteur du minerai, suivant que la résistance de celui-ci est plus grande.

2° Certains minerais métalliques peuvent présenter les effets électrostatiques et électrotoniques, si remarquables dans les pierres dures et les silex en particulier; mais ils joignent à ces effets ceux qui résultent des actions thermo-électriques et, quand ces deux effets se présentent simultanément, ce sont ceux qui sont déterminés par les actions thermo-électriques qui prédominent généralement; dans tous les cas, ces minerais ne sont pas impressionnables par l'humidité de l'air.

3° Les minerais qui sont dans le cas dont il vient d'être question sont relativement résistants, moins cependant que les pierres ordinaires, et en conséquence la chaleur augmente leur conductibilité.

4° Les minerais qui présentent une grande résistance métallique, et qui n'ont pas une capacité électrostatique bien développée, jouissent d'une conductibilité métallique très-faible, mais ne déterminent pas de courants thermo-électriques sensibles, et la chaleur augmente légèrement leur conductibilité.

5° Les minerais qui ne possèdent qu'une conductibilité métallique très-développée engendrent des effets thermo-électriques intenses, mais la chaleur diminue leur conductibilité, et les effets qui sont la conséquence de la conductibilité électrotonique ne s'y rencontrent pas.

— Variation désordonnée des plantes hybrides et déductions qu'on peut en tirer; par Ch. Naudin.

— Sur le développement des gastéropodes pulmonés. Note de M. H. Fol, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Transformation du sang en poudre soluble; propriétés chimiques, physiques et alimentaires de cette poudre; par M. Gustave Lebon.

Lorsqu'on réduit le sang en poudre par évaporation, on obtient une poudre à peu près aussi insoluble dans l'eau que le pourrait être du sable, et dont l'indigestibilité complète est démontrée par ce fait, qu'elle peut macérer vingt-quatre heures dans une solution acidifiée de pepsine chauffée à 40 degrés sans être attaquée. Quant aux préparations qu'on trouve dans le commerce sous le nom d'*extrait de sang*, elles ne sont peut-être pas tout à fait aussi insolubles que le sang en poudre ordinaire; mais il est facile de constater, au spectroscope, qu'elles ne contiennent pas d'hémoglobine, substance qui forme, comme on le sait, les $^{86}/_{100}$ des globules. Ayant eu besoin, il y a deux ans, d'une grande quantité de sang pour des recherches sur ce liquide, j'ai cherché à le réduire en poudre sans modifier sa composition ni ses propriétés; je crois y être parvenu en opérant à basse pression à une température qui ne dépasse pas celle du corps et en faisant usage d'un appareil particulier dont la description détaillée entraînerait trop loin.

L'échantillon que je joins à cette Note a été préparé il y a dix-huit mois; il suffit de l'agiter quelques minutes dans l'eau et de filtrer la solution pour avoir un liquide d'un beau rouge, ayant exactement les propriétés du sang défibriné, précipitant comme lui par la chaleur et donnant au spectroscope les deux bandes d'absorption de l'hémoglobine, réaction absolument caractéristique. Soluble dans l'eau, le sang en poudre, préparé comme je viens de l'indiquer, l'est également dans une solution acidifiée de pepsine, ce qui indique sa parfaite digestibilité.

Je me bornerai à faire remarquer que ce sang, privé par conséquent des $^4/_5$ d'eau qu'il contient, forme l'aliment le plus nutritif sous le moindre volume et, par suite, pourrait être utilisé avantageusement pour les armées en campagne, en raison de la facilité extrême de son transport. On pourrait, par exemple, l'associer à des farines de diverses légumineuses et en préparer ainsi un aliment physiologiquement complet et aussi transportable que le riz et le biscuit, auxquels il serait infiniment supérieur. On a fait récemment, en Angleterre, en

Suède et en Russie, divers aliments avec le sang liquide, surtout pour les troupes; les résultats, au point de vue hygiénique, ont paru excellents ; mais la difficulté de conserver le sang avait empêché jusqu'ici de généraliser l'emploi de cette substance. J'ajouterai que le sang en poudre soluble pourrait, en raison de sa richesse en fer et de ses propriétés toniques, être utilisé par la thérapeutique.

— Note pour servir à l'histoire du phylloxera; par M. Lichtenstein.

— M. Decharme adresse une Note portant pour titre : *Marche de l'évaporomètre* au sulfure de carbone, comparée à celles de l'évaporomètre à eau et des autres phénomènes météorologiques concomitants. Nous avouons ne rien comprendre à cette phrase que nous avons copiée textuellement dans le *Compte-rendu*.

— M. Moulin adresse une Note relative à la production des cercles irisés autour de la flamme d'une bougie.

— M. L. Hugo trouve que le nom de *Gallium* donné au nouveau métal va se confondre avec l'*acide gallique*. — Attendons d'abord la confirmation du nouveau corps, puis nous verrons à lui donner un nom.

— M. A.-C. Koosen adresse une nouvelle Note concernant la théorie actuelle des moulins à vent.

— M. Leclerc adresse une nouvelle Note sur la germination de l'orge Chevallier.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées deux brochures de M. Govi en italien et portant pour titres : *Études historiques sur la mesure des hauteurs par le baromètre* et *Note sur quelques chambres claires*.

— Sur les particularités présentées par le phénomène des contacts, pendant l'observation du passage de Vénus à Pékin. Note de M. Fleuriais.

— De la putréfaction produite par les bactéries en présence des nitrates alcalins. Note de M. Meusel. — On a admis jusqu'ici que la présence des nitrites dans certaines eaux naturelles est due à une oxydation de l'ammoniaque.

J'ai rencontré récemment une eau qui, bien que fraîche, ne présentait pas traces d'ammoniaque, ni même de nitrites, et qui, après quelque temps, manifestait la présence des nitrites.

Comme elle ne contenait, à l'état frais, aucune autre combinaison azotée que l'acide nitrique, je ne pus attribuer la présence des nitrites qu'à une réduction de l'acide nitrique lui-même. Cette réduction était produite par les animalcules connus sous le nom de bactéries, que je pus observer au microscope : aussi la réduction cessa-t-elle dès que j'ajoutai à cette eau de l'acide phénique, salicique ou benzoïque, de l'alun ou même du sel de cuisine en solution concentrée.

Pour vérifier le fait, j'eus recours aux expériences suivantes :

Je pris d'abord de l'eau pure qui ne contenait que quelques bactéries, et j'y ajoutai des nitrates alcalins : je n'observai point de réduction. J'ajoutai alors différents corps organiques, comme de l'acide oxalique, citrique, tartrique, etc.; la réduction fut si lente, qu'elle n'était presque pas manifeste.

Le phénomène fut tout autre, lorsque, au lieu de combinaisons acides, j'introduisis des corps organiques du groupe des hydrates de carbone, tels que la matière amylacée, la cellulose, les sucres, etc. La présence de différentes espèces de sucre produisit surtout une réduction rapide : cette réduction cessa dès que j'ajoutai de l'acide phénique, de l'acide salicique, etc.

De l'eau récemment distillée, mêlée avec du sucre et des nitrates alcalins, puis chauffée dans un ballon dont le col fut fermé à la lampe pendant l'ébullition, n'offrit aucune réduction, même après des semaines entières : il y avait absence de bactéries.

Je crois pouvoir formuler, dès maintenant, les conclusions suivantes :

1° La présence des nitrites dans l'eau ordinaire est due à la présence des bactéries, lorsque cette eau contient des nitrates et des corps organiques, principalement du sucre, une matière amylacée, de la cellulose, etc.

2° Les bactéries sont les agents de transmission de l'oxygène, même lorsqu'il est engagé

dans une combinaison chimique : c'est probablement à cause de la consommation d'oxygène qu'ils effectuent, que ces animalcules sont si dangereux pour l'homme.

3° Les nitrates sont utiles comme engrais, non-seulement par l'azote qu'ils contiennent, mais aussi par l'oxygène à l'aide duquel les bactéries détruisent la cellulose.

4° Il y a là sans doute aussi l'indication d'un nouveau point de vue auquel on peut envisager l'étude de la putréfaction des végétaux.

L'auteur exprime, en terminant, le désir qu'il lui soit permis de poursuivre lui-même ses travaux sur ce sujet.

— Remarques concernant une Note de M. F. Glénard, sur la coagulation spontanée du sang en dehors de l'organisme; par MM. E. Mathieu et V. Urbain. — Dans une Note insérée aux *Comptes-rendus* (séance du 14 septembre 1874), nous avons rapporté une série d'expériences desquelles il résultait que l'acide carbonique est l'agent de la coagulation spontanée du sang. Entre autres preuves, nous indiquions la possibilité d'empêcher la coagulation en conduisant le sang directement du vaisseau dans un tube endosmotique, formé par une membrane animale humide, telle que intestin de poulet ou de pigeon; l'élimination de l'acide carbonique au travers de la membrane rendait le sang incoagulable.

M. F. Glénard (*Comptes-rendus* du 12 juillet 1875) a reproduit l'expérience que nous venons de rappeler, mais en variant un peu le procédé : au lieu de recevoir le sang dans un tube intestinal, il isole un vaisseau sur un animal vivant, place une ligature à ses deux extrémités et le détache; la dessiccation peut se produire avant que le sang inclus dans le tube vasculaire ne soit coagulé. M. Glénard admet que c'est la constitution même du vaisseau qui met obstacle à la coagulation, et il ajoute que ses segments d'artères remplis de sang peuvent être impunément plongés dans tous les gaz, l'acide carbonique compris, sans qu'il y ait coagulation.

Ces dernières affirmations nous paraissent tout à fait inacceptables. La paroi même du vaisseau n'a qu'une influence relative sur le phénomène de la coagulation, car on observe, d'une part, qu'elle n'empêche pas la formation des coagulum, après une simple ligature faite sur le vaisseau d'un être vivant; d'autre part, qu'une membrane intestinale peut lui être substituée, sans que le sang se coagule, à condition de lui imprimer un léger mouvement d'oscillation. Quant à l'action de l'acide carbonique, elle nous paraît démontrée : 1° parce que la coagulation se produit lorsqu'on empêche l'exosmose de l'acide carbonique, en mettant les segments pleins de sang sous l'huile ou dans un milieu d'acide carbonique; 2° parce qu'un courant de ce gaz, passant au travers de ce sang incoagulé, y détermine la formation presque immédiate de caillots fibrineux, peu colorés, comme ceux qu'on obtient après un battage, alors qu'un courant d'air, d'hydrogène ou d'oxyde de carbone, le laisse fluide.

— Quantités d'azote et d'ammoniaque contenues dans les betteraves; par MM. Champion et H. Pellet.

Conclusions. — 1° Pour un même terrain et pour une même dose d'azote dans l'engrais, les betteraves contiennent d'autant plus d'azote qu'elles sont plus riches en sucre.

2° Pour une même richesse saccharine, les betteraves contiennent d'autant plus d'azote que l'engrais était plus azoté.

3° La proportion d'ammoniaque, dans les betteraves, diminue lorsque la richesse augmente.

Ces mêmes relations ont lieu pour la canne.

— Sur la structure intérieure du grêlon et son mode de formation probable; par M. A. Rosenstiehl.

— Extrait d'une lettre du colonel Buchwalder, sur les orages à grêle (présenté par M. Faye).

— Lettre de M. Solvay à M. E. Becquerel, sur la formation de la grêle (présentée par M. Faye),

Séance du 4 octobre. — *Observatoire du Bureau des longitudes, à Montsouris.* — M. Mouchez fait connaître à l'Académie que l'Observatoire du Bureau des longitudes, nou-

vellement créé à Montsouris, avec la collection des instruments qui ont servi à l'observation du passage de Vénus à l'île Saint-Paul, commence, aujourd'hui 4 octobre, ses travaux réguliers. Cet Observatoire, qui est principalement destiné à répandre la connaissance et le goût des observations astronomiques, vient de recevoir six lieutenants de vaisseau, appelés à Paris par ordre de M. le Ministre de la marine. Ils doivent y rester six mois, période de temps qui a paru suffisante pour leur donner l'instruction complémentaire qu'ils viennent y chercher; ils seront remplacés, après cette époque, par un égal nombre d'officiers, toujours choisis parmi ceux qui en feront la demande et qui présenteront les titres les plus sérieux.

Le Bureau des longitudes dirigera et surveillera activement les travaux de cet Observatoire, auxquels bientôt prendra part, sans doute, un personnel plus nombreux. Il s'efforcera de faire rendre à cette nouvelle création tout ce que lui permettront les ressources limitées dont il dispose, et il espère que les ministères intéressés lui viendront en aide. (Voir plus loin la Note sur le Bureau des longitudes.)

— Deuxième Note sur les dragages de la rade de Port-Saïd; par M. F. de Lesseps.

— Nouvelles recherches sur les battements du cœur à l'état anormal et sur l'enregistrement de ces battements, ainsi que de ceux des artères; par M. Bouillaud.

— Variation désordonnée des plantes hybrides et déduction qu'on peut en tirer (suite); par M. Ch. Naudin.

— De la théorie carpellaire, d'après des iridées; par M. A. Trécul.

— Résultats des observations des protubérances et des taches solaires, du 23 avril au 28 juin 1875 (55 rotations). Note du P. A. Secchi. — Ce Mémoire, composé de quatre grands tableaux de chiffres très-serrés, coûtera cher aux *Comptes-rendus*, et son auteur aurait pu les garder pour les journaux de son pays. En vérité, on est trop complaisant en France pour le père Secchi, qui nous inonde de son astronomie, hors de prix.

— Sur l'*Hemisepius*, genre nouveau de la famille des Sépiens, avec quelques remarques sur les espèces du genre Sépia en général; par M. I. Steenstrup.

— Résultats obtenus dans les essais d'application industrielle de la chaleur solaire; par M. A. Mouchot. — Cette communication fait beaucoup de bruit dans les journaux. Nous recommandons l'article de Victor Meunier, comme un des mieux faits (voir *Le Rappel*).

— Sur les propriétés mécaniques de différentes vapeurs à saturation dans le vide; par M. Ch. Antoine.

— Quantités de chaleur différentes produites par le mélange de l'huile d'olive avec l'acide sulfurique concentré, suivant que l'ébullition de l'acide est plus ou moins récente; par M. E.-J. Maumené. — L'acide sulfurique produit, avec certains corps, sinon avec tous, un dégagement de chaleur plus grand lorsqu'il vient d'être soumis à la température de son ébullition, 326 degrés, que lorsqu'il est refroidi depuis plusieurs semaines. J'ai observé ce fait en analysant récemment des huiles par le procédé que j'ai imaginé en 1852 : 50 grammes d'huile d'olive, mêlés avec 10 centimètres cubes d'acide *bouilli*, produisent une élévation de température de 42 degrés.

Jamais je n'avais employé d'acide *pur*. Ces jours derniers, l'emploi d'un échantillon de cet acide, conservé depuis au moins deux mois, m'a donné 34°.5 au lieu de 42 degrés.

La pensée d'attribuer la différence à une modification de structure de l'acide *bouilli* me vint alors, et fut confirmée par l'expérience. L'acide pur soumis à l'expérience, et ayant laissé distiller quelques centimètres cubes, fut essayé immédiatement; il produisit, toujours avec la même huile, l'élévation de température de 44 degrés au lieu de 34°.5. Vingt-quatre heures plus tard le résultat fut le même.

— Sur l'existence de corpuscules ferrugineux et magnétiques dans les poussières atmosphériques; par M. G. Tissandier.

— De la formation des nuages; Note de M. A. Hureau de Villeneuve, présentée par M. Charles Sainte-Claire Deville.

— Les Phylloxeras sexués et l'œuf d'hiver; lettre de M. Balbiani, délégué de l'Académie, à M. Dumas. — Il y a peu de jours, je me trouvais à Cognac avec M. Max. Cornu, lorsque j'appris par lui l'importante découverte qui venait d'être faite par M. Boiteau, de Villegouge (Gironde), du lieu de ponte du Phylloxera ailé. M. Boiteau a eu, en effet, l'heureuse chance

de constater un fait qui jusqu'alors s'était absolument dérobé aux recherches des observateurs les plus attentifs. Il a vu l'insecte ailé pondant à la face inférieure des feuilles de la vigne et déposant ses œufs soit dans l'angle ou le long des nervures, soit dans le duvet abondant qui revêt cette même face.

Mais les feuilles ne sont pas la seule partie du cep que le Phylloxera ailé choisit pour le dépôt de ses œufs. Dans des observations subséquentes, M. Boiteau s'est assuré que de nombreux individus s'introduisent sous les couches corticales en voie d'exfoliation, des branches et du pied du cep, et, sous cet abri, plus protecteur encore que le dessous des feuilles, déposent des œufs en grande quantité. Ces faits, dont j'ai pu vérifier bientôt après la parfaite exactitude sur les lieux mêmes où M. Boiteau a fait ses intéressantes observations, justifient presque complétement les prévisions que j'avais fondées l'année dernière, d'après mes expériences faites sur des individus captifs, touchant les habitudes du Phylloxera en pleine liberté.

Par la découverte du lieu de ponte de l'insecte ailé et celle de l'œuf d'hiver, la question est évidemment entrée dans une phase nouvelle, dont on peut déjà entrevoir l'importance au point de vue du traitement à appliquer au mal. En effet, les connaissances qui viennent d'être acquises sur les mœurs de l'insecte ne mettent-elles pas l'ennemi à notre portée immédiate en nous permettant de le combattre dans des conditions qui le rendent plus accessible à nos moyens de destruction, et font dès lors rentrer le traitement parmi les procédés usuels de l'agriculture? Ce traitement consisterait essentiellement en un décort cage aussi complet que possible des souches, suivi de leur badigeonnage avec une substance insecticide d'une action éprouvée (1). Les parties enlevées des écorces seraient immédiatement brûlées ; mais avant de songer au procédé, dont je laisse le soin aux viticulteurs d'imaginer le meilleur, il est nécessaire de bien connaître les propriétés physiologiques de l'œuf d'hiver du *phylloxera vastatrix*. Je laisse à M. Boiteau, qui a déjà fait ses preuves d'observateur habile, le soin de continuer sur les lieux d'observer l'œuf d'hiver et de surveiller son éclosion.

— Procédé et appareils pour la production des signaux, feux et lumières électriques.

— M. Ch. Tellier appelle l'attention de l'Académie sur le voyage d'expérience qui va être entrepris sur la *Plata* pour le transport de diverses denrées alimentaires conservées par le froid.

— M. A. Petit adresse une Note relative à la transformation de l'amidon par la diastase et à la production d'une nouvelle matière sucrée. (Le *Compte-rendu* n'en dit pas davantage.)

— Sur l'éclipse de soleil du 28-29 septembre 1875; Note de M. A. Angot, présentée par M. Mouchez. — Les épreuves daguerriennes et photographiques ont été obtenues à l'observatoire du Bureau des longitudes par la même méthode et avec les mêmes instruments que celles du passage de Vénus.

— Sur la réduction d'une forme cubique ternaire à sa forme canonique; Note de M. Brioschi, présentée par M. Hermite.

— Sur la valeur du coefficient de détente de la vapeur d'eau surchauffée; Note de M. Croullebois, présentée par M. Resal.

— Influence de l'effeuillage sur la végétation de la betterave; par M. Ch. Violette.

— Sur deux nouvelles météor tes du désert d'Atacama, et observations sur les météorites qui ont été découvertes jusqu'ici dans cette partie de l'Amérique méridionale; par M. Domeyko.

— Sur les nuages de forme rubanée; par M. W. de Fonvielle.

— Observations d'un bolide à Couiza (Aude) dans la soirée du 30 septembre 1875; par M. E. Amigues.

— Les orages de 1875; Note de M. d'Arbaud-Blonzac, présentée par M. Charles Deville.

---

(1) Le meilleur insecticide à employer en cette circonstance nous paraît être la solution savonneuse à base de mercure (onguent mercuriel) dont M. Baron-Barthélemy, de Beziers, a proposé l'emploi (voir *Moniteur scientifique*, juillet 1875, p. 644). Dr Q.

Séance du 11 octobre. — Suite du Mémoire du P. Secchi et deux nouveaux tableaux, à porter au compte de profits et pertes. (Voir la séance précédente.)

— M. P.-A. Favre fait hommage à l'Académie d'un exemplaire de son Mémoire sur la transformation et l'équivalence des forces chimiques (Extrait du *Recueil des savants étrangers*). M. J. Girardin offre, à son tour, la nouvelle édition de son ouvrage : *Des fumiers et autres engrais chimiques.*

— Sur la polarisation rotatoire du quartz. Note de MM. J.-L. Soret et Ed. Sarazin.

— Nouvelle Note sur les procédés d'aimantation; par M. J.-M. Gaugain.

— Sur la formation de la grêle. Note de M. G. Planté.

— Recherches sur l'ammoniaque contenue dans les eaux marines et dans celles des marais salants du voisinage de Montpellier; par M. Audoynaud. — De nos expériences, il ressort cette conclusion finale : *l'eau de la mer ne renferme pas d'ammoniaque volatile et n'en exhale pas;* ce n'est que sur certains parages infiniment restreints, d'une étendue très-faible par rapport à la sienne, que la mer peut céder à l'atmosphère qui la couvre cette ammoniaque volatile, et concourir à la restitution de l'azote assimilable au sol et aux plantes.

Au sein des mers, les sels ammoniacaux apportés par les fleuves, ceux qui se forment par réduction des nitrates, sont pris et assimilés par tous ces êtres organisés infiniment petits qui y vivent; les dépouilles de ces êtres, entraînées, ensevelies peu à peu au fond des mers, avec les matières terrestres, forment ces couches zoologiques actuelles, qui ne restitueront que dans un avenir inconnu à la végétation aérienne la matière azotée qu'elles renferment; de même que les couches des anciennes époques géologiques du globe nous la restituent de nos jours, quand elles surgissent au-dessus des océans.

— De l'analyse commerciale des sucres, et de l'influence des sel et du glucose sur la cristallisation du sucre. Note de M. Durin.

L'analyse commerciale du sucre diffère de l'analyse chimique ordinaire, en ce que, au lieu de déterminer uniquement la composition du produit analysé, elle tient aussi compte de l'influence qu'auront les matières étrangères sur la cristallisation de ce sucre, lorsqu'il sera soumis aux opérations du raffinage. Il est indispensable de connaître exactement l'importance de cette influence, sous peine d'attribuer au produit soumis à l'analyse une richesse trop forte ou trop faible. L'industrie a besoin d'être fixée sur ce point pour ses transactions, et le Trésor pour le contrôle ou l'établissement de l'impôt.

On admettait que les sels empêchent la cristallisation du sucre dans la proportion de quatre ou cinq fois leurs poids, et, à ce titre on leur avait attribué un rapport ou coefficient de 5. Le glucose était considéré comme empêchant aussi la cristallisation, dans une certaine mesure, et on lui accorde un coefficient de 2, lorsqu'il existe dans l'échantillon en proportion dépassant 1 pour 100.

On avait remarqué que la cristallisation du sucre, dans les sirops de betteraves, s'arrête lorsque la quantité de sels, par rapport au sucre, est d'environ 1 de sel pour 4 de sucre (M. Dubrunfaut avait indiqué le rapport de 3,73), et l'on en avait conclu à l'influence nuisible des sels, sans tenir compte des produits organiques et des sels déliquescents que les sirops de betteraves et de cannes contiennent. Auxquels de ces produits faut-il attribuer la propriété de retenir le sucre en dissolution? Sont-ce les sels qui empêchent la cristallisation, ou est-elle suspendue par les matières et sels organiques déliquescents et visqueux? C'est là le point que nous avons cherché à éclaircir.

Nous avons étudié l'influence particulière de quelques sels sur la cristallisation du sucre pur : nous avons constaté que la solubilité du sucre et des sels est, dans quelques cas, modifiée par leur mélange dans la solution, tantôt dans un autre, mais généralement assez faiblement. Comme l'avait déjà indiqué Payen, le chlorure de sodium et le chlorure de potassium sont plus solubles dans l'eau sucrée que dans l'eau pure, et, en outre, le sucre est aussi un peu plus soluble dans l'eau saline; mais si, par des concentrations successives, on fait cristalliser le mélange de sucres et de chlorures, on verra que le sucre et les sels finissent par cristalliser simultanément et complétement. Il n'y a donc pas, dans ce cas, suspension de la cristallisation sous l'influence des chlorures de potassium et de sodium.

Les cristaux sont de compositions variables, suivant les circonstances de la cristallisation,

et cette variation éloigne l'idée de combinaisons définies de sucre et de chlorure. Cependant une des analyses de cristaux de sucre et de chlorure de sodium a donné la composition suivante :

Sucre	89.30
Chlorure de sodium	10.64

Il y a dans cette analyse une équivalence approchée de 3 parties de sucre et de 1 partie de chlorure de sodium, mais c'est, selon nous, un cas fortuit. Les cristaux de sucre et de chlorure de potassium ont donné des chiffres fort différents et nullement équivalents de chlorure de potassium : 24,52, 15,21, 14,64, 8,02. Nous avons remarqué toutefois, au commencement de la cristallisation, qu'il se formait, à la surface du sirop, de gros cristaux en table : ceux-ci ont pu peut-être constituer la combinaison définie qui a été étudiée par M. Viollette.

Le nitrate de potasse cristallise aussi simultanément avec le sucre et en diminue un peu la solubilité.

La solubilité du sucre et du sulfate de potasse est moindre pour le sucre et pour le sel en mélange que pris isolément.

Le chlorure de calcium détermine la cristallisation d'une quantité considérable de sucre, lorsqu'il est introduit en faibles proportions dans une solution de sucre simplement saturée à froid. Ce sel s'empare d'une partie de l'eau, et une quantité de sucre proportionnelle à l'eau absorbée cristallise. Une grande quantité de chlorure de calcium, ajouté à la solution, produit une action toute différente et donne au sirop une consistance visqueuse, qui arrête toute cristallisation. Il en est de même du carbonate de potasse et des autres sels déliquescents.

Nous pouvons donc formuler que les sels cristallisables cristallisent simultanément avec le sucre et ne suspendent pas la cristallisation de ce dernier. Ce sont donc les matières organiques et les sels déliquescents qui se trouvent dans les sirops de betteraves et de cannes qui sont cause de la formation des mélasses ; et, comme ces produits existent en quantités assez proportionnelles aux sels, et qu'ils sont difficilement dosables, on peut doser les sels et leur accorder une valeur à titre de témoins proportionnels seulement.

En résumé, ce procédé d'appréciation de la quantité de sucre raffiné que pourra donner un sucre brut, qui repose sur une erreur théorique, est cependant admissible pour les besoins de la pratique industrielle.

Glucose. — Nous avons remarqué, contrairement à ce qu'on pense généralement, non-seulement que le glucose n'empêche pas la cristallisation, mais qu'il se substitue souvent en partie au sucre cristallisable dans la solution. On ne peut cependant pas provoquer complétement cette substitution, à cause de la grande solubilité du glucose, solubilité qui donne au mélange de ces deux sucres une consistance semi-solide, qui ne permet plus la cristallisation, lorsque les proportions des deux sucres dans le sirop sont devenues environ 60 à 70 parties de sucre cristallisable pour 100 parties de glucose. Nous pouvons conclure de ce fait que, en cas de grand excès du glucose sur le sucre cristallisable dans une solution, le glucose a une influence physique de suspension de cristallisation, qu'on peut mesurer à l'aide d'un coefficient de 0,70; mais, lorsque le glucose n'existe qu'en faibles proportions ou même en presque égalité avec le sucre cristallisable, son influence est négligeable.

On peut s'en convaincre en analysant des mélasses épuisées de cannes à sucre : elles contiennent, dans certains cas, autant et plus de glucose que de sucre cristallisable, et en même temps des sels et autres produits qui seuls suffiraient à peu près pour suspendre la cristallisation. On y remarque, en outre, qu'il y a souvent bien moins de sucre cristallisable que l'eau n'en pourrait dissoudre, s'il n'y avait que du sucre et de l'eau; donc le glucose s'est partiellement substitué au sucre cristallisable.

En résumé, si le coefficient 4, admis par l'administration pour mesurer l'influence qu'exercent les sels, peut être considéré en application comme équitable, le coefficient 2 qu'elle attribue au glucose est certainement très-exagéré.

— Sur la distribution hypsométrique des mollusques vivants, dans les Pyrénées centrales, par M. P. Fischer.

— Sur la nécessité d'entourer le pied des ceps de vignes d'un bourrelet de poudres coaltarées; par M. MAURICE GIRARD.

— Remarques sur l'emploi fait, dans l'antiquité, de la chaleur solaire, à l'occasion de la Note récente de M. Mouchot; par M. ED. BUCHWALDER. — S'il est une invention qui prouve que rien n'est nouveau sous le soleil, c'est assurément l'appareil de M. Mouchot, de Tours. Le réflecteur conique, à angle droit au sommet, au moyen duquel, en le tournant vers le soleil, on concentre les rayons calorifiques, était connu et a été utilisé du temps de Numa Pompilius. Les pontifes de cette époque s'en servaient pour rallumer le feu sacré du temple de Vesta. Le récit de Plutarque en fait foi. Qu'il s'agisse d'allumer un morceau de bois sec ou de porter à l'ébullition 1 litre d'eau, le principe subsiste et la forme changera peu dans les deux cas. Tout le mérite serait dans l'application.

M. J. Bertrand fait remarquer que, si M. Mouchot ne fait pas remonter jusqu'à l'antiquité l'emploi des miroirs coniques pour obtenir des températures élevées, au moyen de la chaleur solaire, il reporte cependant à Dupuis le mérite d'avoir montré, au siècle dernier, que c'est là « la meilleure forme qu'on puisse assigner à ces sortes de miroirs, parce que les rayons incidents parallèles à l'axe se réfléchissent normalement à cet axe, et donnent un foyer d'intensité maximum pour une même ouverture du miroir ». M. Mouchot n'entend pas non plus s'attribuer l'idée de faire usage d'une enveloppe de verre, diathermane pour les rayons lumineux du Soleil, et athermane pour les rayons obscurs que l'eau émet en s'échauffant : il a rappelé que de Saussure avait déjà obtenu, par un artifice de ce genre, des températures élevées.

C'est donc uniquement la mise en œuvre de ces moyens combinés, et leur utilisation pratique, qui constituent l'originalité des recherches de M. Mouchot : à ce point de vue, ces recherches ont un mérite incontestable.

— Sur la conductibilité électrique de la pyrite; par M. H. DUFET. — Je crois avoir démontré que la conductibilité de la pyrite est une véritable conductibilité métallique, très-variable avec la structure physique de l'échantillon, mais qui, dans un cristal donné, ne dépend ni du sens, ni de l'intensité, ni de la durée du courant.

— Sur les effets toxiques des alcools de la série $C^n H^{2n} + {}^2O$; par M. RABUTEAU.

« Dans une Note de MM. DUJARDIN-BEAUMETZ et AUDIGÉ, présentée le 26 juillet 1875 : *Sur les propriétés toxiques des alcools par fermentation*, on lit cette conclusion :

« Les propriétés toxiques dans la série des alcools de fermentation suivent d'une façon mathématique, pour ainsi dire, leur composition atomique ; plus celle-ci est représentée par des chiffres élevés, plus l'action toxique est considérable, et cela aussi bien lorsqu'on les introduit par la peau que par l'estomac. »

« J'ai l'honneur de faire remarquer à l'Académie que, le 2 août 1870, j'ai publié, dans l'*Union médicale*, cette règle générale, que « les alcools de la série $C^n H^{2n} + {}^2O$ sont d'autant « plus actifs que le groupe CH^2 entre un plus grand nombre de fois dans leur constitution », ce qui revient à dire qu'ils sont d'autant plus actifs que leur poids moléculaire est plus élevé, ou que leur composition atomique est représentée par des chiffres plus élevés. On avait donc, ajoutais-je, la série toxicologique suivante :

Alcool méthylique............	Peu actif.
Alcool éthylique..............	Peu actif.
Alcool butylique..............	Toxique.
Alcool amylique..............	Très-toxique.

« Cette règle générale, que j'avais établie, était déduite de plusieurs expériences que j'avais faites avec les alcools éthylique, butylique et amylique, et de celles de M. Cros, de Strasbourg, avec l'alcool méthylique.

« Depuis cette époque, M. Dogiel, de l'Université de Kazan, est arrivé aux mêmes résultats que moi, en 1872. »

— Sur les minéraux tellurés récemment découverts au Chili; Note de M. DOMEYKO, présentée par M. DAUBRÉE.

— Perforation d'un grès quartzeux par des racines d'arbre; par M. ST. MEUNIER.

La séance est levée à trois heures trois quarts, au lieu de cinq heures et demie comme d'habitude.

INSTALLATION DU BUREAU DES LONGITUDES.

Le Bureau des longitudes a été hier 2 octobre officiellement installé dans l'hôtel qui lui est attribué (dépendances du palais de l'Institut) par M. le ministre de l'instruction publique, des cultes et des beaux-arts, accompagné de M. Ch. Jourdain, de l'Institut, secrétaire général du ministère, et M. du Mesnil, directeur de l'enseignement supérieur.

L'hôtel occupé désormais par le Bureau des longitudes comprend, au rez-de-chaussée, des salles de dépôt pour les instruments d'astronomie, de géodésie ou de marine; au premier étage, les archives, la bibliothèque et la salle des séances; au deuxième et au troisième, les bureaux des calculateurs de la connaissance du temps. M. le ministre de l'instruction publique a examiné avec intérêt cette installation qui a été dirigée par M. de Cardeillac, membre de l'Institut, et exécutée aux frais du ministère des travaux publics. Le président, M. Faye, a eu l'honneur de faire remarquer que le Bureau des longitudes, dépouillé de tous ses moyens d'action par le regrettable décret de 1854, ne pouvant disposer d'aucun instrument, pas même des livres de sa propre bibliothèque, avait été enfin replacé l'an dernier dans une situation plus tolérable par un décret réparateur. Les dix-huit mois qui se sont écoulés depuis l'apparition de ce décret ont été employés, d'une part, à la création d'observatoires spéciaux qui lui permettront de remplir, comme il le faisait autrefois, la mission dont la loi l'a chargé; d'autre part, à la réorganisation de ses bureaux de calcul et à l'entière refonte de la *Connaissance des temps* (1). Le Bureau a confié la direction de cette grande publication, dont l'origine remonte à deux siècles, à M. Lœwy, membre de la section d'astronomie de l'Académie des sciences, celle de son nouvel observatoire géographique et maritime, à M. le capitaine de vaisseau Mouchez, de l'Institut, et a autorisé M. le commandant Perrier, de l'état-major, à établir sur les terrains concédés par la ville une station géodésique complète.

L'ordre du jour de cette première séance, que M. le ministre a bien voulu présider, appelait justement ces deux membres à présenter leurs rapports sur ces créations nouvelles.

M. le commandant Mouchez s'est exprimé comme il suit :

M. le ministre de l'instruction publique a bien voulu autoriser l'Académie des sciences à mettre à la disposition du Bureau des longitudes une collection complète des instruments qui ont servi à l'observation du passage de Vénus.

Le Bureau des longitudes avait en effet besoin, depuis sa récente réorganisation, d'un petit observatoire qui lui permît de remplir les obligations que lui imposent son règlement constitutif et ses traditions.

Dès qu'il a été en possession des instruments, il s'est occupé de la création de cet observatoire; mais n'ayant aucune subvention spéciale ni pour la construction des cabanes ni pour l'achat du terrain, il n'a pu commencer les travaux qu'à l'aide du bienveillant concours de diverses administrations. Le directeur des travaux publics de la ville de Paris, M. Alphand, nous a autorisé à occuper un terrain de 3,000 mètres, parfaitement situé, dans le parc de Montsouris.

---

(1) Extrait de la séance de l'Académie des sciences du 6 février 1860 (*Comptes-rendus*, t. L, p. 273) :

M. Le Verrier appelle l'attention de l'Académie sur l'insuffisance et le défaut d'exactitude de la *Connaissance des temps* et de l'*Annuaire du Bureau des longitudes*. Il en cite des exemples. « La *Connaissance des temps*, dit-il, n'est plus d'aucune utilité aux astronomes. Une réforme profonde, qui la retire de son infériorité vis-à-vis des éphémérides étrangères, est urgente. » Cette réforme, que M. Le Verrier signalait comme nécessaire, a eu lieu, et le nouveau volume qui a paru sous la direction de M. Lœvy est aussi parfait que possible. C'était donc à tort que l'abbé Moigno avait écrit : « La *Connaissance des temps* fourmille de fautes. » (*Les Mondes* du 23 septembre 1875.) — Mais comme il n'est pas entêté, le cher abbé, il s'est bien vite démenti dans le numéro suivant. « La *Connaissance des temps* est très-exacte. En l'accusant de fourmiller de fautes, nous nous sommes fait l'écho d'une très-grosse calomnie. » (*Les Mondes*, du 30 septembre 1875.) — Une autre grosse calomnie, c'est tout ce qu'a écrit le cher abbé, *fort mal renseigné*, sur les tables Le Verrier. Ces tables s'impriment en ce moment chez Gauthier-Villars et paraîtront, sitôt l'impression terminée, dans un recueil scientifique bien connu. Dr Q.

Le président de la commission du passage de Vénus, M. Dumas, a bien voulu, au nom de la commission, faire les frais de la reconstruction des trois principales cabanes, dont deux étaient restées à Paris après les expériences préparatoires, tandis que la troisième revenait de l'île Saint-Paul.

L'administration de la guerre nous a autorisé à occuper six chambres dans la caserne voisine pour y loger nos observateurs; et comme nous n'avions pas le moyen de payer un gardien (1), M. le préfet de police a bien voulu consentir, sur notre demande, à faire exercer une active surveillance de jour et de nuit autour de nos instruments.

Enfin, MM. les ministres de la guerre et de la marine ont accordé chacun une subvention de 1,000 francs, qui sera certainement renouvelée l'année prochaine, et M. l'amiral Paris une somme de 300 francs.

C'est avec ces modestes ressources que nous venons de créer notre observatoire. Il comprend aujourd'hui les instruments suivants installés chacun dans une cabane particulière et tous reliés par des fils électriques :

Un équatorial muni d'une grande lunette de 8 pouces d'ouverture, avec mouvement d'horlogerie;

Un équatorial de 6 pouces;

Une lunette photographique et tous ses accessoires:

Une lunette méridienne, avec cercle méridien du Bureau des longitudes;

Une lunette méridienne du dépôt de la marine;

Un grand instrument géodésique du dépôt de la guerre;

Un spectroscope.

Enfin, cinq chronomètres et une collection de petits instruments fournis par la marine, tels que théodolytes, instruments à réflexion, boussoles, etc.

Dès que ces travaux de construction ont été terminés, le Bureau des longitudes en a informé les ministres de la guerre et de la marine, ainsi que le président de la Société de géographie, en leur faisant connaître, par l'organe du ministre de l'instruction publique, que cet observatoire était mis à la disposition des officiers et des voyageurs qui voudraient s'initier à la pratique des observations astronomiques et au maniement des instruments : ils y trouveront tous les moyens d'instruction dont dispose le Bureau des longitudes.

Le ministre de la marine a accueilli ces offres avec empressement et il a immédiatement donné des ordres pour que six jeunes officiers de bonne volonté fussent appelés à Paris et attachés, à partir du 1er octobre, à l'observatoire du Bureau des longitudes. On a fixé à six mois la durée de leur séjour, durée qui paraît suffisante pour leur donner cette instruction complémentaire. Ils seront ensuite renouvelés à époque fixe, de six mois en six mois. Ils seront assistés dans leurs travaux et pour tous les soins matériels à donner aux instruments, par trois sous-officiers et matelots de timonerie choisis avec le plus grand soin.

Sur la demande du ministère de la marine, le Bureau a rédigé le règlement qui fixe le service journalier de ce personnel et la direction de ses travaux. Il déléguera chaque année un de ses membres pour surveiller l'exécution de ce règlement et la conservation des instruments. Sous le rapport hiérarchique et disciplinaire, les officiers de marine seront placés sous les ordres d'un des officiers de marine, membre du Bureau et désigné par le ministre.

Un certain nombre d'officiers de l'armée et quelques voyageurs délégués par la Société de géographie se joindront bientôt, sans doute, à ce premier groupe d'élèves astronomes; nous aurons ainsi créé une école des hautes études appliquées à l'astronomie, et appelée à rendre les plus grands services en faisant renaître le goût d'une science dans laquelle la France a brillé d'un si vif éclat au dernier siècle et qui est malheureusement aujourd'hui trop négligée. Mais si on a pu créer cette école sans aucun crédit spécial, il est difficile qu'elle puisse fonctionner régulièrement sans quelque modique subvention annuelle pour acquitter les menues

---

(1) Ces détails nous paraissent misérables et n'auraient pas dû trouver place dans un rapport publié au *Journal officiel*. Si les savants, grassement payés, qui occupent les sinécures du Bureau des longitudes, avaient l'amour de la science, ils suffiraient largement à tout et ne demanderaient pas ainsi l'aumône à un budget obéré. D. Q.

dépenses journalières d'éclairage, de chauffage, de frais de bureau, de réactifs photographiques, etc.

Il serait en outre nécessaire de compléter la collection d'instruments, d'acquérir une petite bibliothèque usuelle composée d'ouvrages d'astronomie pratique, de tables, de catalogues d'étoiles, etc.

Nous avons donc le ferme espoir que dans l'impossibilité où se trouve aujourd'hui le Bureau des longitudes de distraire aucune partie de son budget, entièrement consacré à l'impression des volumes de la *Connaissance des temps*, si considérablement augmentés depuis quelques années, les divers ministères intéressés nous accorderont annuellement les petits crédits nécessaires aux travaux réguliers de notre observatoire. Nous espérons même qu'ils nous mettront en mesure de faire une publication périodique où seront insérés non-seulement les travaux des membres du Bureau, mais aussi les observations régulières qui pourront se faire à notre observatoire.

Le Bureau des longitudes aura alors reconquis la plénitude de ses attributions primitives qu'il ne pouvait plus remplir complétement depuis l'époque où l'Observatoire de Paris lui a été enlevé, et il a la conviction de rendre un grand service aux sciences en cherchant à donner une forte impulsion aux études astronomiques en France.

Lundi 4 octobre, l'observatoire du Bureau des longitudes commencera ses travaux réguliers avec les six officiers de marine arrivés depuis quelques jours à Paris, et qui ont déjà pu contribuer à observer et photographier l'éclipse du 29 septembre.

Après M. Mouchez, la parole est donnée à M. le commandant Perrier, dont voici le rapport :

Depuis longtemps, le Dépôt de la guerre avait reconnu la nécessité et formé le projet de créer un observatoire spécial de géodésie et d'astronomie géodésique, où les jeunes officiers pourraient s'exercer a l'étude des instruments, à la discussion et a la pratique des méthodes d'observation; mais les ressources restreintes de son budget, non moins que la difficulté d'acquérir un terrain convenable, avaient toujours retardé la réalisation de ce projet.

A une époque déjà éloignée, l'Observatoire de Paris et le Dépôt de la guerre s'étaient concertés pour procéder en commun à la détermination des longitudes, latitudes et azimuts terrestres en France, et c'est grâce à l'entente établie entre ces deux grands établissements, que MM. Le Verrier et Rozet purent mesurer en 1856 la longitude de Bourges.

Plus tard, le comte Versigny et le capitaine Perrier sollicitaient le patronage du Bureau des longitudes et trouvaient un abri pour leurs instruments, et une hospitalité scientifique toute cordiale pour leurs personnes dans le petit observatoire temporaire de la rue Notre-Dame-des-Champs, placé sous la direction du regretté M. Laugier et que le Bureau venait de faire élever en vue de la détermination des méridiens fondamentaux de notre globe.

Quelques années après, en 1873, le dépôt de la guerre, poussé par l'impérieuse nécessité d'asseoir la carte de l'Algérie sur des bases astronomiques précises, contracta avec les observatoires de Paris et de Marseille une alliance nouvelle d'où résulta la détermination des longitudes de Marseille et d'Alger par MM. Lœwy, Stephan et Perrier.

C'est à ce moment même que le Bureau des longitudes, récemment réorganisé, était autorisé, grâce à des influences puissantes et à des sympathies éclairées, à prendre possession d'un lot de terrain dans le parc de Montsouris, pour y établir ses instruments et son matériel d'observation.

M. le ministre de la guerre pensa aussitôt que l'occasion était favorable pour doter enfin le dépôt d'un observatoire spécial approprié à ses besoins et à ses travaux, et il exprima le désir qu'une parcelle de terrain fût réservée au dépôt de la guerre. Le Bureau s'empressa d'accueillir la demande qui lui fut soumise : M. le ministre de l'instruction publique voulut bien approuver les propositions qui lui furent présentées; les fonds nécessaires furent alloués et l'observatoire astronomique du dépôt de la guerre est déjà construit; il se compose d'une cabane méridienne avec accessoires, disposée pour l'observation des longitudes, latitudes et azimuts; l'observatoire géodésique viendra bientôt, et ainsi notre installation sera complète.

Les officiers géodésiens de notre armée n'auront plus rien à envier à leurs émules des armées étrangères; ils pourront désormais étudier les instruments et les méthodes en usage

dans les opérations de haute géodésie et exécuter, soit en France, soit en Algérie, les grands travaux d'astronomie géodésique qui sont à l'ordre du jour du monde scientifique européen. Ceux d'entre eux qui seront appelés à prendre part à des expéditions lointaines, trouveront auprès de notre collègue M. Mouchez les conseils les plus éclairés et la direction la plus sûre pour le maniement des instruments de voyage et pourront ainsi nous rapporter, à leur retour, les données scientifiques les plus intéressantes pour l'étude de régions encore inexplorées de notre globe.

La création de l'observatoire du Bureau des longitudes, dont ceux de la guerre et de la marine ne sont que des dépendances, est un fait de la plus haute importance; elle vient combler une lacune considérable dans l'organisation scientifique de la France.

Elle n'a point pour but de faire concurrence aux grands observatoires existants, mais simplement de les compléter en offrant aux voyageurs, aux marins et aux officiers une sorte de laboratoire spécial qui manquait jusqu'ici à notre pays, et à la faveur duquel la France pourra reprendre le rang qu'elle a si longtemps occupé et auquel elle a le droit de prétendre dans la carrière des grandes entreprises géographiques.

M. Faye fait ensuite remarquer que ces nouveaux établissements spécialement destinés à la marine de l'État et à nos officiers d'état-major ont été visités dernièrement par les membres de la conférence géodésique européenne réunie cette année à Paris Il est résulté de cette visite que plusieurs délégués étrangers ont fait à nos artistes la commande d'instruments géodésiques semblables à celui que le dépôt de la guerre emploie avec tant de succès depuis quelques années.

L'ordre du jour étant épuisé, M. le ministre de l'instruction publique lève la séance après avoir exprimé au Bureau des longitudes tout l'intérêt qu'il porte à ses travaux habituels et à ses nouvelles créations. A partir de ce jour, le Bureau des longitudes tiendra ses séances dans l'hôtel qui lui a été assigné dans l'enceinte du palais de l'Institut.

(*Journal officiel* du 3 octobre 1875.)

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Enseignement du laboratoire ou exercices progressifs de chimie pratique; par M. CHARLES LOUDON BLOXAM. Traduit de l'anglais sur la 3e édition, par le docteur G. DARIN. — Paris, chez A. DELAHAYE, place de l'École-de-Médecine. — Prix : 5 francs.

Bien qu'il ne contienne que les premiers éléments de la chimie analytique, ce petit livre est un progrès. Dans la plupart des ouvrages du même genre, la marche de l'analyse est présentée sous forme de tableaux dichotomiques semblables à ceux que l'on trouve dans les ouvrages de botanique et à l'aide desquels l'élève fait une analyse pour ainsi dire mécaniquement, en se laissant guider par des renvois successifs et sans savoir pourquoi il emploie tel ou tel réactif. Dans l'ouvrage de M. Bloxam, au contraire, la marche des opérations est indiquée par des tableaux disposés de manière à faire saisir à l'élève l'esprit de la méthode, et de courtes observations, jointes à ces tableaux, le mettent à même de vaincre les difficultés qu'il peut rencontrer et lui enseignent en même temps les principales manipulations de l'analyse qualitative. Recherche d'un métal, d'un acide ou d'un des principaux corps organiques, emploi du chalumeau et préparation des réactifs, tels sont les principaux chapitres de cet ouvrage qui certainement pourra être fort utile aux commençants.

Dictionnaire de chimie pure et appliquée; par M. AD. WURTZ.
Le vingtième fascicule, feuilles 87 à 96 du deuxième volume est en vente. — Prix : 3 fr. 50.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

58755 PARIS. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE. 1073

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

408e Livraison. DÉCEMBRE. Année 1875.

AVIS.

Nous prions nos Abonnés de l'étranger et de France de vouloir bien faire renouveler de suite leur abonnement au *Moniteur scientifique* pour 1876, le numéro de janvier devant paraître exactement le 1er janvier 1876. — Ajouter 2 fr. 50 c., au prix de 20 francs, si l'on veut l'*Annuaire complémentaire* de l'année 1875 (Voir l'annonce sur la couverture).

SOMMAIRE.

Pages.

Sur les produits de décomposition de l'huile de ricin; par M. E. Neison.... 1075

Les grands télescopes et les grandes lunettes; par M. R. Radau.... 1096

Sur la théorie des flammes éclairantes; par M. Charles Heumann...... 1103

Les produits chimiques à l'Exposition universelle de Vienne; par M. E. Kopp (suite). — Section V. — Matières colorantes artificielles........... 1108

Comptes-rendus des progrès chimiques; par M. Alfred Naquet......... 1118

Analyse du *Traité de chimie élémentaire* de M. Grimaux. — Recherches sur les paraffines qui existent dans le pétrole de Pensylvanie; par M. Morgan. — Quelques remarques à ce sujet; par M. C. Schorlemmer. — Sur le spectre de la chlorophylle; par M. J. Chautard. — Identité des dérivés bromés de l'hydrure d'éthylène tétrabromé avec ceux du perbromure d'acétylène; par M. Edm. Bourgoin.............. 1118

Faits relatifs à l'étude des alcools polyatomiques proprement dits; par M. Lorin (2e partie)........ 1129

Note sur le dosage de la caféine; sa solubilité et son point de fusion; par M. A. Commaille........ 1131

Sur la manière de séparer la cholestérine des matières grasses; par M. A. Commaille........ 1137

Académie des sciences........ 1137

SÉANCE DU 18 OCTOBRE. — M. l'amiral Pâris présente le volume de la *Connaissance des temps* pour 1877. — M. Mouchez donne des détails sur ce volume. — Procédé pour obtenir le refroidissement artificiel de masses d'air considérables; par MM. Mignon et Rouart. — M. Mouchot envoie un exemplaire de son livre, où se trouve indiqué ce qu'on lui reprochait d'avoir omis. — Sur une pile au chlorure d'argent composée de 3,240 éléments; par MM. Warren de la Rue et H.-W. Muller, etc., etc.............. 1137

SÉANCE DU 26 OCTOBRE. — M. Fremy annonce la mort de Sir Charles Wheatstone. — De l'emploi des moyennes en physiologie expérimentale, à propos de l'influence

Pages
de l'effeuillage des betteraves sur la production de la matière sucrée; par M. Claude Bernard. — Observations de M. Fremy à la suite de cette communication. — M. Charles Deville lit une Note sur les dates que les météorites semblent préférer dans leur chute. — L'industrie du nitrate de soude dans l'Amérique du Sud; par M. L'Olivier. — Conservation des substances alimentaires; par M. A. Reynoso. — Procédé de M. Herzen. — Sur les tremblements de terre de la Martinique; par M. Duvignau. — Mémoire de M. A. Guthrie, etc., etc. 1140

Séance du 2 Novembre. — De l'apparition des sels biliaires dans le sang et les urines, déterminée par certaines formes d'empoisonnement; par MM. V. Felz et E. Ritter. — M. Aubergier communique le résultat de ses expériences avec le sulfo-carbonate de potassium. — M. Dumas profite de cette communication pour relever tous les cas heureux qui ont été obtenus, etc., etc. 1143

Séance du 8 Novembre. — Sur les alcools qui accompagnent l'alcool vinique; par M. Isidore Pierre. — Sur l'épuisement du sol par les pommiers; par le même. — Observations de M. Thenard. — De l'influence des acides sur la coagulation du sang, etc., etc. 1145

Résultat de l'emploi du nickel précipité par l'action électrique de la pile pour protéger contre l'oxydation les roses de la marine; par M. E. Duchemin 1146

Sir Charles Wheatstone. — Sa vie, ses travaux et sa mort 1148

Correspondance. — Lettre de M. Charles Blondeau 1152

Renseignements 1152

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Librairie Gauthier-Villars, quai des Augustins, 55.

Éléments de géométrie projective; par Luigi Cremona, directeur de l'École d'application des ingénieurs à Rome, traduits avec la collaboration de l'auteur; par Ed. Dewulf. — Première partie. — 1 vol. in-8° de 272 pages.

Les insuccès en photographie. — Causes et remèdes suivis de la retouche des clichés et du gélatinage des épreuves; par V. Cordier, pharmacien-chimiste. — Troisième édition, refondue et complétée. — 1 vol. in-12 de 87 pages de la collection des actualités scientifiques.

L'Avenir économique; par Menier, manufactucier, membre de la Chambre de commerce de Paris et du Conseil général de Seine-et-Marne. — Tome premier. — Partie politique. — 1 volume grand in-8° de 608 pages. — Prix : 6 francs. — Chez Plon et Comp., 10, rue Garancière, et chez Guillaumin et Comp., rue Richelieu, 14.

La Réforme économique, Revue bimensuelle des questions sociales, politiques, fiscales, scientifiques, industrielles, agricoles et commerciales. Fondée par M. Menier. — Prix de l'abonnement : pour un an, 24 francs, au bureau de la Revue, rue du Faubourg-Montmartre, n° 15, — et à Rouen, rue Guillaume-le-Conquérant, n° 5.

Librairie Reinwald et Comp., rue des Saints-Pères, n° 15.

Bibliothèque des sciences contemporaines.

Le premier volume vient de paraître à la librairie Reinwald. Il contient la *Biologie*, par le docteur Letaurneau, et compte 566 pages avec 112 gravures sur bois intercalées dans le texte. Les deux volumes suivants contiendront la *Linguistique*, par H.-A. Hovelacque, et l'*Anthropologie*, par le docteur P. Topinard. Le prix réduit de ces volumes de la *Bibliothèque* les met à la portée de tous ceux qui s'intéressent aux progrès de l'instruction scientifique.

Librairie Eugène Lacroix, 54, rue des Saints-Pères.

Théorie des vibrations et **Considérations sur l'électricité**; par Frédéric Kastner. — Troisième édition. — 1 vol. in-12 de 137 pages.

SUR LES PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DE L'HUILE DE RICIN.

Par M. E. Neison.

Traduit de l'anglais, pour le *Moniteur scientifique*, par M. N. Gremet.

PREMIÈRE PARTIE.

Acide sébacique.

Lorsque l'on chauffe à une douce température un mélange d'huile de ricin et de soude caustique, il se produit, en même temps qu'une grande quantité de mousse, une masse céroïde, jaunâtre, douce au toucher, de ricinoléate de soude.

A une température plus élevée, ce sel fond, se décompose et donne à la distillation un liquide huileux et un résidu d'acide sébacique.

Cet acide fut découvert par Thenard en 1802; Berzélius le considéra comme identique avec l'acide benzoïque; mais cette opinion fut plus tard combattue victorieusement par MM. Dumas et Péligot. Bouis et Redtenbacher l'examinèrent à leur tour, Redtenbacher seul en analysa les sels.

Malgré tous ces travaux, l'acide sébacique depuis sa découverte a été l'objet de nombreuses incertitudes en raison des résultats variés obtenus par les divers expérimentateurs qui l'ont étudié. La méthode reconnue la meilleure pour obtenir une large proportion d'acide sébacique est une modification du procédé par lequel Schorlemmer's prépare l'alcool octylique.

On fait un mélange de 500 grammes de soude caustique en poudre fine et de 500 grammes d'huile de ricin ; on ajoute 50 grammes d'eau et l'on chauffe doucement en agitant constamment jusqu'à ce que le tout se prenne en une masse visqueuse douce, au toucher. On introduit ensuite le produit ainsi obtenu, par 200 grammes à la fois, dans un récipient de cuivre de 2 tiers de litre de capacité et l'on distille rapidement en se servant d'un brûleur Bunsen comme source de chaleur; on arrête l'opération au moment où se produisent des torrents de vapeur blanche et denses en même temps qu'une petite quantité d'une huile jaune verdâtre. On reprend le résidu par l'eau chaude, on filtre et l'on abandonne le liquide clair au refroidissement.

Pour séparer l'acide sébacique de cette solution, nous avons employé les deux méthodes décrites ci-après. Notre préférence pour l'une ou l'autre a été déterminée dans chaque cas par les conditions mêmes de la distillation précédente. Lorsque l'opération a été poussée trop loin, le résidu se trouvant en partie carbonisé, la solution résultante est d'une couleur gris sombre, presque noire : dans ce cas il est avantageux d'employer la première méthode; c'est encore ce procédé qu'il faut préférer lorsque la distillation, arrêtée trop tôt, fournit une solution jaune brun, moussant beaucoup. Mais c'est la seconde méthode qui donnera les meilleurs résultats avec le moins de peine possible lorsque l'opération aura été bien conduite et poussée jusqu'au degré voulu. La solution est alors brun sombre et contient une proportion d'acide sébacique plus considérable que dans les cas précédents.

PREMIÈRE MÉTHODE.

On traite la solution froide par de l'acide chlorhydrique et l'on remue énergiquement; il se forme un précipité que l'agitation redissout partiellement. On continue à ajouter de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la solution tourne au blanc grisâtre, indice que l'acide ricinoléique non décomposé et les matières goudronneuses ont été séparées. On filtre alors, et dans la liqueur claire obtenue, on verse un excès d'acide chlorhydrique; l'acide sébacique se trouve ainsi précipité sous la forme d'une masse gélatineuse blanc jaunâtre. On dissout cette matière dans l'eau bouillante, et l'on filtre de nouveau pour éliminer une petite quantité d'une huile jaune; la liqueur obtenue donne, par refroidissement, des cristaux d'acide sébacique.

DEUXIÈME MÉTHODE.

On verse dans la liqueur froide un excès d'acide chlorhydrique; il se forme un précipité qu'on lave soigneusement et qu'on dissout ensuite dans l'eau bouillante; on filtre pour séparer les matières goudronneuses : la liqueur claire obtenue donne, par refroidissement, des cristaux d'acide sébacique.

L'acide sébacique préparé par l'un et l'autre procédé peut être purifié par des lavages et des recristallisations dans l'eau bouillante. Le rendement est peu considérable : 1 kilogramme d'huile donne tout au plus 50 grammes d'acide sébacique.

Comme il avait été constaté que les produits volatils de décomposition varient avec la température de l'expérience, la proportion d'alcali employée, la durée de la distillation, nous étudiâmes avec le plus grand soin le résidu de la cornue, surtout au point de vue de la nature de l'acide formé, lequel, selon Bouis, est sujet à varier.

Vingt séries d'expériences furent faites, toutes différentes par la durée, la température, la proportion d'alcali employée. On constata que l'acide formé était toujours l'acide sébacique, bien qu'une trop longue ébullition le décomposât en partie.

L'acide sébacique cristallise habituellement en une multitude de cristaux longs, minces, plumeux, possédant lorsqu'ils sont secs un éclat nacré particulier. Une solution saline étendue l'abandonne sous forme d'aiguilles longues et minces; dans certaines conditions, il se sépare d'une solution de sébate d'ammonium en lamelles brillantes et minces d'un éclat remarquable.

L'eau en dissout :

A 10 degrés.................	$^1/_{1500}$
15 —	$^1/_{1000}$
20 —	$^1/_{700}$
40 —	$^1/_{400}$
50 —	$^1/_{240}$

Par une ébullition prolongée, il est possible de le dissoudre dans 22 parties d'eau; mais la solution obtenue par ce moyen ne retient à 96 degrés que la quarante-cinquième partie de la totalité de l'acide dissous. Il se dissout rapidement dans l'alcool et l'éther froid; mieux encore dans l'éther et l'alcool chauds; l'alcool chaud surtout en dissout des quantités considérables. Une solution éthérée chaude donne des aiguilles courtes et transparentes; une solution alcoolique chaude cristallise de la même manière qu'une solution aqueuse chaude.

Il se dissout rapidement dans l'acide nitrique chaud; il n'est pas décomposé par une courte ébullition dans cet acide et s'en sépare par refroidissement. Il se comporte de la même manière avec l'acide chlorhydrique.

L'acide sulfurique froid le dissout rapidement; à 100 degrés, il en dissout des quantités considérables et l'abandonne inaltéré quand on l'étend d'eau. L'eau régale ne l'attaque pas sensiblement; il en est de même du mélange d'acide sulfurique et de bichromate ou de permanganate de potasse.

L'acide sébacique rougit fortement le tournesol; il est d'une saveur acide et amère; il décompose les carbonates de potassium, de sodium, de baryum, de strontium et de magnésium; étendu, il précipite les solutions d'acétate de plomb et de nitrate d'argent; concentré, il est sans action sur le chlorure de calcium, le bichlorure de mercure, le nitrate d'argent; mais il précipite le nitrate d'argent ammoniacal.

Même après deux cristallisations, il retient des traces d'un hydrocarbure blanc fondant audessus de 100 degrés, et un hydrocarbure jaune pâle qui ne peut être éliminé que par des recristallisations répétées; il retient aussi des traces d'acide chlorhydrique; on le purifie en le faisant recristalliser plusieurs fois. Il est probable que c'est à ces traces d'acide chlorhydrique que sont dues les divergences des descriptions précédentes. Des deux classes de sels acides et neutres formés par l'acide sébacique, les sels neutres sont les plus stables; les sels acides se décomposent même par une simple ébullition lorsqu'ils sont en solution concentrée.

Tous les sels acides semblent être plus ou moins solubles dans l'eau; il en est de même des sels neutres, à l'exception des sels des métaux lourds et du sel de calcium.

Deux échantillons d'acide soigneusement purifiés et desséchés à 100 degrés donnèrent à l'analyse :

Premier échantillon pesant 0gr.2960	H^2O = 0gr.2390	CO^2 = 0gr.6502
Deuxième — — 0gr.3120	H^2O = 0gr.2530	CO^2 = 0gr.6800

Soit pour 100 :

	I	II	La formule théorique $C^{10}H^{18}O^4$ donnerait :
C.........	58.89	59.46	59.41
H.........	8.98	9.01	8.91
O.........	32.13	31.53	31.68

Sébates d'ammonium. — Ces sels peuvent être obtenus en solution par les procédés décrits pour les sébates de potassium auxquels ils ressemblent par leurs propriétés; mais ils sont invariablement décomposés en partie avec perte d'ammoniaque lorsqu'on cherche à les obtenir à l'état solide, de quelque manière qu'on produise l'évaporation; soit qu'on évapore dans le vide, à la chaleur d'un bain-marie, sur l'acide sulfurique, dans un courant d'air sec, etc.

Sébate acide de potasse ($KHC^{10}H^{16}O^4$). — Ce sel fut préparé en mélangeant une solution alcoolique chaude d'hydrate de potasse avec une solution acide chaude d'acide sébacique employée en excès. Le sébate acide de potasse, en raison de son peu de solubilité, se précipite instantanément sous forme de tout petits cristaux qu'on purifie par des lavages à l'alcool chaud.

Ainsi préparé, le sébate acide de potasse est obtenu en aiguilles blanches, anhydres, microscopiques, courtes et minces; il n'est pas déliquescent, se dissout rapidement dans l'eau froide, plus rapidement encore dans l'eau bouillante, mais lentement dans l'alcool; ses solutions sont fortement acides,

Analysé par ignition et conversion en sulfate de potassium, il donna les chiffres suivants :

Échantillon de 0gr.3260	K..............	16.19 pour 100
— 0gr.5630	K..............	16.21 —

La formule théorique $KHC^{10}H^{16}O^4$ correspond à 16.25 pour 100.

En se servant de solutions diluées de potasse et d'acide sébacique, on n'obtient pas la formation immédiate du sel; mais, après un peu de temps, il se produit de magnifiques groupes de grands cristaux plumeux, rayonnant d'un petit *nucleus* et ayant environ 1 pouce de long (2cm.54).

Analysés par la méthode précédente, après lavages à l'alcool et dessiccation à 100 degrés, 2 échantillons donnèrent les résultats suivants :

Premier échantillon de 0gr.2644	K...............	16.52 pour 100
Deuxième — 0gr.2910	K...............	16.46 —

La formule théorique $KHC^{10}H^{16}O^3$ correspond à 16.25 pour 100.

On constata, dans ces expériences, qu'il se forme toujours du sébate acide si l'hydrate de potasse n'est pas en excès. Cette réaction est toute différente de celle qui se produit avec l'hydrate de soude.

Plusieurs tentatives furent faites pour préparer un sel pur et cristallin à l'aide de solutions aqueuses; mais on n'obtint pas de résultats satisfaisants; toujours il se forme un mélange de sébate acide et de sébate neutre. Une ébullition prolongée tend, en effet, si les solutions sont concentrées, à détruire le sébate acide pour le transformer en sébate neutre, probablement à cause de la plus grande solubilité de ce dernier. C'est évidemment par suite du même phénomène que Redtenbacher (1) ne put parvenir à préparer ce sel acide à l'aide de solutions aqueuses d'acide sébacique et de carbonate de potasse.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXV, p. 188.

Sébate de potasse ($K^2C^{10}H^{16}O^4$). — Ce sel fut obtenu en mélangeant une solution alcoolique chaude d'acide sébacique avec un grand excès d'une solution alcoolique de potasse, portant à l'ébullition, lavant à l'alcool chaud le précipité formé et faisant sécher ensuite. Ainsi préparé, le sébate de potasse est une poudre blanche, anhydre, cristalline, consistant en très-petits granules. Il n'est pas déliquescent, se dissout bien dans l'eau froide, mieux dans l'eau chaude, mais très-difficilement dans l'alcool. Ses solutions sont neutres au tournesol.

Analysé par la même méthode que le sébate acide, il contenait :

Potassium.......... 28.05 pour 100.

La formule théorique $K^2C^{10}H^{16}O^4$ correspond à 28.06 pour 100.

Sébate acide de soude ($NaHC^{10}H^{16}O^4$). — Ce sel fut obtenu en mélangeant une solution alcoolique de soude avec une solution chaude d'acide sébacique, cette dernière étant employée en excès, et portant le tout à l'ébullition. Il se forme d'abord un mélange de sébate acide et de sébate neutre ; mais l'ébullition les sépare et élimine en même temps l'excès d'acide sébacique. On obtient ainsi une petite quantité de sébate acide de soude ; c'est une poudre semi-cristalline, finement divisée, très-soluble dans l'eau, légèrement dans l'alcool. Ses solutions possèdent une réaction fortement acide.

Il faut avoir soin, dans cette préparation, d'opérer toujours avec un grand excès d'acide sébacique et de faire bouillir longtemps ; sinon, le sébate résultant contient une large proportion de sébate neutre ; ce n'est qu'avec beaucoup de difficulté qu'on obtient le sébate acide pur.

Analysé de la même manière que les composés correspondants de potassium, il donna :

Sodium........ 10.26 pour 100 (Na = 10.26 pour 100).

La formule théorique correspond à 10.27 pour 100.

Sébate de sodium ($Na^2C^{10}H^{16}O^4$). — Ce sel fut obtenu en mélangeant des solutions alcooliques d'acide sébacique et d'hydrate de soude. Les deux liqueurs, en réagissant l'une sur l'autre, donnèrent immédiatement naissance à un précipité formé de très-petits cristaux qu'on purifia par des lavages à l'alcool chaud. Ainsi produit, le sébate de sodium se présente sous forme d'aiguilles anhydres, minces et cassantes ; il n'est pas déliquescent, se dissout très-bien dans l'eau, et légèrement dans l'alcool chaud.

Analysé comme les sels corespondants de potassium, il donna, pour deux échantillons :

1°	Sodium	....	18.73 pour 100.
2°	—	....	18.21 —

La formule théorique correspond à 18.70 pour 100 de sodium.

Il est à remarquer qu'il y a une différence très-grande entre l'action de l'acide sébacique sur l'hydrate de potasse et celle qu'il exerce sur l'hydrate de soude.

Avec l'hydrate de potasse, on obtient facilement le sel acide, difficilement le sel neutre, même en employant un grand excès de base. C'est le contraire qui a lieu avec l'hydrate de soude, et le sel acide recueilli, même en présence d'un grand excès d'acide contient souvent du sébate neutre de soude.

En mélangeant deux solutions alcooliques d'hydrate de soude et d'acide sébacique, ce dernier étant en grand excès, il se forme un précipité grumeleux de sébate de soude, qui contient d'après l'analyse :

Sodium............. 16.50 pour 100.

C'est du sébate neutre presque pur. Une addition d'hydrate de soude à la liqueur filtrée précipite du sébate neutre très-pur.

Des tentatives furent faites pour obtenir les sébates de sodium en cristaux de leurs solutions aqueuses ; mais ces expériences ne donnèrent aucun résultat satisfaisant. Par évaporation spontanée, on ne recueillit que des croûtes cristallines : déjà Redtenbacher, par cette même méthode, n'avait obtenu que des granules.

Sébate acide de baryum $\left\{ BaH^2(C^{10}H^{16}O^4)^2 \right\}$. — Ce sel fut obtenu en faisant bouillir du carbonate de baryte avec un excès d'acide sébacique, laissant refroidir pour éliminer l'excès d'acide, filtrant et concentrant ensuite pour faire cristalliser. Ainsi préparé, c'est un sel à forme cristalline confuse, blanc et anhydre. Il n'est pas déliquescent, se dissout très-rapidement dans l'eau froide, plus rapidement encore dans l'eau chaude et donne des solutions acides; il est insoluble dans l'alcool qui le précipite de ses solutions aqueuses. Dans des liqueurs étendues, il cristallise en aiguilles anhydres, courtes, minces et transparentes. Dans ses solutions concentrées, il se dépose en aiguilles et granules irréguliers et brillants.

L'analyse de ce sel fut faite par ignition et conversion en carbonate; il contenait :

Baryum............ 25.08 pour 100.

La formule $BaH^2(C^{10}H^{16}O^4)_2$ correspond à 25.42 pour 100.

Par une ébullition prolongée, il n'abandonne pas d'acide sébacique. En cela, il diffère du sel acide de potasse.

Sébate neutre de baryum $\left\{ BaC^{10}H^{16}O^4 \right\}$. — On le prépare en faisant bouillir de l'acide sébacique avec un excès de carbonate de baryte, filtrant et faisant cristalliser. Par une cristallisation rapide des liqueurs concentrées, on l'obtient sous forme de croûtes cristallisées blanches, anhydres; il est très-soluble dans l'eau et donne des solutions parfaitement neutres; il est insoluble dans l'alcool et l'éther.

Deux échantillons, analysés par la méthode précédente, contenaient :

Baryum.............. 40.59 et 40.98 pour 100.

La formule $(BaC^{10}H^{16}O^4)$ correspond à 40.95 pour 100.

Si l'on n'a soin de faire bouillir longtemps avec un excès de carbonate de baryte, on n'obtient qu'un mélange de sébate acide et de sébate neutre.

Deux spécimens produits sans avoir rempli cette condition donnèrent à l'analyse :

Baryum.............. 37.35 et 36.64 pour 100.

Mis en digestion avec un excès de carbonate de baryte, ils se transformèrent en sel neutre pur.

Sébate acide de strontium $\left\{ SrH^2(C^{10}H^{16}O^4)^2 \right\}$. — On l'obtient de la même manière que le sel de baryte correspondant. Il se présente sous forme de croûtes cristallines très-solubles dans l'eau; ses solutions sont acides; il est presque insoluble dans l'alcool.

Analysé par la même méthode que les sébates de baryum, il se trouva contenir :

Strontium........... 18.21 pour 100.

La formule théorique correspond à 17.87 pour 100.

Sébate neutre de strontium $(SrC^{10}H^{16}O^4)$. — Ce sel fut obtenu comme le sel de baryte correspondant; il se présente sous forme d'une poudre granuleuse, blanche, cristalline, anhydre; il se dissout facilement dans l'eau et forme une solution neutre; il contenait :

Strontium........... 30.05 pour 100.

La formule théorique correspond à 30.43 pour 100.

Ce sel, comme les analogues, semble avoir une tendance à donner un produit de mélange présentant approximativement la formule $Sr^3H^2(C^{10}H^{16}O^4)^4$, laquelle correspond à :

Strontium........... 24.66 pour 100.

Dans deux spécimens, on trouva, en effet :

Strontium............ 25.53 et 25.59 pour 100.

Une ébullition, même prolongée avec un léger excès d'acide, ne modifie pas sensiblement ces proportions.

Sébate acide de calcium $\{CaH^2(C^{10}H^{16}O^4)^2\}$. — Ce sel fut obtenu en mélangeant une solution chaude de sébate acide de potasse avec une solution de chlorure de calcium. Ainsi préparé, il se présente sous forme d'un précipité blanc dense, légèrement soluble dans l'eau. Ses solutions sont acides; il est partiellement décomposé par une ébullition prolongée en acide sébacique et sébate neutre.

Analysé par combustion et conversion en carbonate, il fut trouvé contenir :

Calcium............. 8.94 pour 100.

La formule théorique correspond à 9.05 pour 100.

Sébate neutre de calcium ($CaC^{10}H^{16}O^4$). — On l'obtient en mélangeant des solutions de sébate neutre de sodium et de chlorure de calcium. Il se présente sous forme d'un précipité blanc, amorphe, dense. Il paraît retenir soit de l'acide sébacique, soit du chlorure de calcium, qu'on ne peut lui enlever entièrement ni par lavages répétés, ni par digestion dans l'alcool chaud.

Deux échantillons de ce sel contenaient :

Premier échantillon.	Calcium...........	16.13	et	16.20	pour 100.
Deuxième —	—	16.42	et	16.36	—

La formule théorique correspond à 16.66 pour 100.

Sébate acide de magnésium $\{MgH^2(C^{10}H^{16}O^4)^2\}$. — Ce sel fut préparé en faisant bouillir un grand excès d'acide sébacique avec du carbonate de magnésie, laissant refroidir pour éliminer l'excès d'acide, évaporant jusqu'à siccité et faisant ensuite cristalliser. Ainsi produit, il se présente sous forme de granules cristallins, blancs, anhydres, composés d'aiguilles minces et courtes agrégées. Il est très-soluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'alcool; ses solutions ont une réaction acide. Il paraît, comme le sel de sodium correspondant, retenir des traces de sel neutre.

Des deux échantillons soumis à l'analyse, le premier avait été préparé avec un grand excès d'acide sébacique libre ; le second avait été obtenu par l'ébullition prolongée d'une liqueur contenant un excès d'acide beaucoup moindre.

	Première analyse.	Deuxième analyse.
Premier échantillon............	Mg = 6.00 pour 100.	Mg = 6.08 pour 100.
Deuxième échantillon..........	Mg = 6.54 —	Mg = 6.40 —

La formule théorique correspond à 5.63 pour 100.

Sébate neutre de magnésium ($MgC^{10}H^{16}O^4$). — Ce sel fut obtenu de la même manière que le sel correspondant de baryum. Il se présente sous forme de croûtes cristallines, blanches, anhydres; il est très-soluble dans l'eau, légèrement dans l'alcool; ses solutions aqueuses sont neutres. Il a une grande tendance à retenir une trace de sel acide; à moins qu'on ne le fasse bouillir longtemps avec un excès de carbonate de magnésie.

Analysé par ignition et conversion en carbonate, il fut trouvé contenir :

Magnésium.......... 10.81 pour 100.

La formule théorique correspond à 10.72 pour 100.

Comme le sel de strontium de composition analogue, il a une grande tendance à former un sébate double.

Sébate de zinc ($ZnC^{10}H^{16}O^4$). — Ce sel fut obtenu en faisant réagir du sébate de soude sur du sulfate de zinc. C'est une poudre lourde, compacte, légèrement soluble dans l'eau et l'ammoniaque étendue.

Il donna à l'analyse :

Zinc................ 24.26 pour 100.

La formule théorique correspond à 24.34 pour 100.

Sébate acide d'aluminium $\left\{ Al . H^3(C^{10}H^{16}O^4)^3 \right\}$. — Ce sel fut obtenu en mélangeant une solution concentrée d'alun avec une solution de sébate acide de potassium. Il se produit, dans ces circonstances, un précipité grumeleux qu'on lave et qu'on dessèche ensuite. Ainsi préparé, le sébate d'aluminium a l'aspect d'une poudre friable, blanche, légèrement soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau chaude. Il se sépare de cette solution, par refroidissement, en écailles blanches, anhydres, semi-cristallines. Ses solutions ont une réaction acide marquée.

On peut encore l'obtenir en faisant bouillir avec un excès d'acide sébacique de l'hydrate d'alumine récemment précipité. Le sel qui se dépose par refroidissement est purifié par des lavages à l'alcool et desséché ensuite à 100 degrés.

Analysé par ignition, il contenait :

Aluminium.......... 4.78 pour 100.

La formule théorique correspond à 4 54 pour 100.

Sébate de cobalt ($COC^{10}H^{16}O^4$). — Ce sel fut obtenu en dissolvant à chaud, dans une solution aqueuse d'acide sébacique, de l'hydrate de cobalt récemment précipité, évaporant à siccité, mettant en digestion dans l'alcool bouillant et desséchant ensuite à 100 degrés.

Ainsi préparé, le sébate de cobalt se présente en écailles brillantes, minces, bleu pourpre et anhydres. Il est à peine soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude ; il donne une solution rose-rouge. Par évaporation lente, il peut être obtenu en écailles minces et rouges contenant de l'eau de cristallisation, mais il renferme toujours une petite quantité d'écailles bleues. Les sels de cobalt ne sont précipités ni par l'acide sébacique ni par les sébates solubles.

Analysé par ignition et conversion en sesquioxyde de cobalt, il contenait :

	Première analyse.	Deuxième analyse.
Cobalt..........	23.18 pour 100.	22.28 pour 100.

La formule théorique correspond à 22.69 pour 100.

Sébate de nickel ($NiC^{10}H^{16}O^4$). — On obtient ce sel en dissolvant à chaud de l'hydrate de nickel dans une solution aqueuse d'acide sébacique, évaporant à siccité et éliminant ensuite l'excès d'acide sébacique par digestion dans l'alcool. Ainsi préparé, il offre l'aspect de croûtes cristallines, anhydres, vert pâle. Il est insoluble dans l'alcool, difficilement soluble dans l'eau froide, plus difficilement encore dans l'eau chaude. Ses solutions sont vert pâle.

Les sels de nickel ne sont précipités ni par l'acide sébacique, ni par les sébates alcalins, même si les solutions sont concentrées.

Analysé par ignition directe, il fut trouvé contenir :

Nickel.............. 22.15 pour 100.

La formule théorique correspond à 22.62 pour 100.

Le sébate de nickel ne retient pas d'eau de cristallisation, comme le fait le sébate de cobalt.

Sébate de plomb ($PbC^{10}H^{16}O^4$). — Ce sel fut préparé en précipitant une solution d'acétate de plomb par le sébate de sodium. C'est une poudre amorphe, lourde et blanche, insoluble dans l'eau froide ou chaude et dans l'alcool. Une ébullition prolongée avec l'acide sébacique n'en altère pas la composition.

Analysé par ignition et conversion en oxyde, il fut trouvé contenir :

Plomb.............. 50.43 pour 100.

La formule théorique correspond à 50.85 pour 100.

L'acétate de plomb est aussi précipité par une solution chaude d'acide sébacique ; on obtient ainsi un sel identique par ses propriétés et son aspect avec le sel précédent ; mais, par l'analyse, on constate qu'une certaine quantité d'acide sébacique a été entraînée avec le précipité, sa teneur en plomb n'étant que de 49.60 à 49.71 pour 100.

Ce composé ressemble donc au sel correspondant de calcium qui présente cette même particularité au même degré.

Sébate de cuivre ($CuC^{10}H^{11}O^4$). — Ce sel fut préparé en mélangeant deux solutions de sulfate de cuivre et de sébate de soude. Il se forme d'un précipité volumineux et léger, vert émeraude, que la dessiccation contracte et réduit en une poudre légère de couleur verte. Le sébate de cuivre est insoluble dans l'eau froide ou chaude, dans l'alcool et dans l'acide sébacique. Cependant, en le chauffant avec un excès de cet acide, on peut produire une solution contenant des traces de cuivre.

A une douce chaleur, il fond en un liquide brun sombre, transparent, qui se décompose par une légère augmentation de température.

Analysé par ignition et conversion en oxyde, il fut trouvé contenir :

1°	Cuivre........	23.81 pour 100.
2°	—	24.37 —

La formule théorique correspond à 24.09 pour 100.

Le sébate de cuivre est légèrement soluble dans l'ammoniaque, avec laquelle il donne une solution bleu pourpre sombre. Cette liqueur évaporée donne une masse vert bleu contenant de l'ammoniaque : c'est peut-être un sébate ammoniaco-cuprique.

Sébate mercureux ($Hg^2C^{10}H^{16}O^4$). — Ce sel fut préparé en précipitant le nitrate mercureux par le sébate de potassium, lavant à l'eau avec précaution et desséchant à 100 degrés. C'est une poudre blanche, lourde, amorphe, ressemblant au calomel, légèrement soluble dans l'eau chaude et froide et très-peu dans l'alcool.

On l'analysa volumétriquement à l'aide du cyanure double de potassium et d'ammoniaque après l'avoir préalablement transformée en bichlorure par l'eau régale.

On trouva qu'il contenait :

	Première analyse.	Deuxième analyse.
Hg..........	66.96 pour 100.	66.79 pour 100.

La formule théorique correspond à 66.67 pour 100.

Sébate mercurique ($HgC^{10}H^{16}O^4$). — Ce sel fut obtenu en décomposant le bichlorure de mercure par le sébate de potassium. C'est une poudre blanche, insoluble.

Si le sébate de potassium employé est acide, on obtient le même sel ; l'excès d'acide sébacique se trouve éliminé. Le bichlorure de mercure n'est pas précipité par une solution chaude d'acide sébacique ; ce composé, par refroidissement de la liqueur, se sépare exempt de mercure.

Analysé par la méthode volumétrique, il contenait :

	Première analyse.	Deuxième analyse.
Hg..........	50.19 pour 100.	50.22 pour 100.

La formule théorique correspond à 50.00 pour 100.

Sébate d'argent ($Ag^2C^{10}H^{16}O^4$). — Ce sel fut obtenu en décomposant le nitrate d'argent par le sébate de potassium, lavant ensuite avec précaution le précipité formé. C'est une poudre blanche qui tourne facilement au rose sous l'influence de la lumière. Elle est très-facilement soluble dans l'acide nitrique, légèrement dans l'eau chaude, très-peu dans l'alcool et complétement insoluble dans l'eau froide. Chauffé doucement, ce sel fond en un liquide brun qui se décompose avec assez d'énergie à une température un peu plus élevée.

On l'analysa par combustion directe, il fut trouvé contenir :

Ag.................. 51.53 pour 100.

La formule théorique $Ag^2C^{10}H^{16}O^4$ correspond à 51.92 pour 100.

DEUXIÈME PARTIE.

Distillation du ricinoléate de soude.

A la suite de ses recherches sur l'huile de ricin, M. Bouis avança que lorsqu'on distille du ricinoléate de soude exempt de base libre, le produit obtenu consiste principalement en aldéhyde octylique (1).

M. Bouis se méprit alors sur la nature vraie du produit formé ; dans l'expérience citée plus haut, ce n'est pas l'aldéhyde que l'on obtient, mais bien son isomère, le méthyl-hexyl-acétone.

Stædeler, cependant, opérant par la même méthode, n'obtint que de l'aldéhyde heptylique (œnanthol) (2).

Ni l'un ni l'autre chimiste, d'ailleurs, n'avaient trouvé d'acide sébacique dans leurs résidus.

Ces recherches étaient donc à reprendre; la nature exacte de la réaction restait à trouver ainsi que la cause des divergences observées dans les résultats obtenus.

Afin d'élucider la question, l'expérience de Bouis fut répétée de la manière suivante :

On fit dissoudre 60 grammes d'hydrate de soude dans cinq fois leur poids d'eau, et l'on ajouta à cette solution, préalablement portée à l'ébullition, 350 grammes d'huile de ricin en même temps qu'on agitait énergiquement. Le savon formé fut séparé en faisant bouillir le mélange avec un litre de chlorure de sodium; puis on soumit le précipité à l'action d'une forte presse et on le chauffa jusqu'à ce qu'il commençât à se décomposer afin de lui enlever toute trace d'humidité.

Il se présenta alors sous l'aspect d'une masse dure, blanche, demi-transparente, paraissant exempte d'hydrate de soude libre.

On le distilla par petites portions dans un petit appareil distillatoire en cuivre chauffé directement à l'aide d'un bec de Bunsen puissant.

On obtint ainsi 30 grammes d'une huile limpide, incolore, qu'on sépara d'une partie aqueuse qui avait distillé en même temps; on la dessécha sur du chlorure de calcium et on la purifia par des distillations fractionnées.

Dans cette opération, le thermomètre atteignit rapidement 172 degrés; à cet instant, on n'avait encore recueilli que 2 grammes d'huile.

De 172 à 173 degrés on obtint les 85 centièmes du reste; le résidu distilla entre 173 et 176 degrés.

Le produit qui avait passé entre 171 et 173 degrés fut recueilli à part; il y en avait 26 grammes; c'était une huile limpide parfaitement incolore présentant l'odeur et les propriétés physiques du méthyl-hexyl-acétone.

Aucune trace d'aldéhyde heptylique ne fut déceléé dans la petite portion qui avait passé au-dessous de 172 degrés.

Ce liquide consistait principalement en méthyl-hexyl-acétone mélangé avec une très-petite quantité d'un composé bouillant beaucoup plus bas, probablement de l'octylène.

Le produit obtenu entre 173 et 176 degrés se composait également en majeure partie de méthyl-hexyl-acétone souilié par une trace d'alcool octylique probablement.

Le résidu contenait une petite quantité d'acide sébacique et l'on en retira en outre une large proportion d'une résine huileuse qu'ordinairement on obtient dans la préparation de l'acide sébacique.

L'exactitude des résultats obtenus par M. Bouis se trouva donc ainsi pleinement démontrée. Le savon (ricinoléate de soude) sur lequel ont porté nos investigations ayant été préparé de la même manière que celui étudié par cet habile chimiste.

Il nous restait alors à découvrir pourquoi Stædler avait obtenu des résultats si différents de ceux de M. Bouis.

---

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. XLI, p. 603.

(2 *Journal für praktische Chemie*, t. LXXII, p. 241.

A priori, il était tout naturel de penser que la discordance de ces résultats tenait au mode de préparation du savon ricinoléique.

Stædler ne donne aucun détail sur le procédé qu'il a suivi pour préparer et obtenir à l'état sec son ricinoléate de soude; mais tout porte à croire que les proportions d'huile et de soude nécessaires à la formation du savon étant additionnées d'eau, on soumettait ce mélange à une ébullition prolongée, puis on l'évaporait presque à siccité.

Nous fîmes donc bouillir 220 grammes d'huile de ricin avec 30 grammes de soude dissous dans 200 grammes d'eau. Le savon formé fut précipité en ajoutant au mélange un litre d'une solution de chlorure de sodium très-concentrée, portant à l'ébullition et laissant refroidir.

Le savon ainsi précipité fut lavé à l'eau, puis soumis à une forte pression.

Enfin, on le fit fondre et, dans le but de lui enlever toute trace d'humidité, on le chauffa jusqu'à ce qu'il commençat à se décomposer.

Le produit résultant fut une masse blanc jaunâtre contenant très-probablement une certaine quantité d'huile non saponifiée.

On le distilla dans le même appareil de cuivre dont on s'était servi précédemment; mais on chauffa un peu plus doucement que dans la première expérience.

Des fumées blanches et denses se produisirent pendant toute la durée de l'opération; le liquide obtenu consistait en une huile brun sombre surnageant sur une couche aqueuse.

On recueillit ainsi 40 grammes d'un liquide limpide de consistance huileuse et brun sombre. Après l'avoir desséché sur le chlorure de calcium, on le soumit à des distillations fractionnées.

Au-dessous de 140 degrés, on n'obtint que 7 pour 100 du produit; de 140 à 165 degrés on en obtint 10 grammes et entre 165 et 200 degrés, 8 grammes encore.

Le résidu, représentant environ 50 pour 100 du tout, consistait en un mélange d'huiles neutres et d'acides gras bouillant vers 200 degrés et parmi lesquels dominait l'acide œnanthylique.

Les portions bouillant au-dessous de 200 degrés furent mélangées et redistillées. Entre 120 et 150 degrés, on recueillit un liquide consistant principalement en une huile que le bisulfite de soude précipita sous forme d'une masse blanche *pulpeuse*. Entre 150 et 160 degrés, mais principalement entre 155 et 157 degrés, on obtint 60 pour 100 environ d'un liquide que le bisulfite de soude précipita en une masse blanche demi-solide.

Le reste distilla entre 160 et 170 degrés.

Ce dernier produit se combina comme les précédents avec le bisulfite de soude en solution concentrée.

Les deux premières portions furent mélangées et, après lavages à l'eau et à l'alcool, décomposées par une solution de soude caustique. L'huile résultante fut desséchée et distillée; 90 pour 100 passèrent entre 155 et 157 degrés, et consistaient en un produit qui présentait nettement toutes les propriétés caractéristiques de l'aldéhyde heptylique (œnanthol).

Il se combina au bisulfite avec dégagement de chaleur et donna une masse cristalline solide.

La portion qui avait distillé entre 160 et 170 degrés consistait également en aldéhyde heptylique mélangé peut-être avec une trace de méthyl-hexyl-acétone.

Le résidu de cette distillation était facilement soluble dans l'eau chaude; il ne contenait aucune trace d'acide sébacique et présentait tous les caractères du résidu obtenu par Stædeler dans les mêmes circonstances.

Les gaz dégagés pendant la réaction consistaient principalement en hydrogène mélangé d'un peu d'acide carbonique.

Comme Stædeler purifiait son produit en le traitant directement par le bisulfite de soude et qu'il séparait ensuite l'aldéhyde par les alcalis, les acides que nous avons trouvés accompagnant l'aldéhyde devaient lui échapper; c'est ce qui explique pourquoi il n'en fait pas mention.

D'ailleurs la concordance générale de nos résultats avec ceux obtenus par Stædeler prouve que ce chimiste préparait son ricinoléate de soude comme nous l'avons préparé nous-même.

D'après les analyses, ni l'un ni l'autre savon n'étaient parfaitement homogènes et leur teneur en soude était quelque peu différente : le savon préparé par la première méthode contenait un peu plus de soude que n'en exige la théorie, le second, un peu moins.

C'est évidemment à cette différence dans la proportion de soude que doit être attribuée la divergence des résultats.

Stædeler prétendait que la formation du méthyl-hexyl-acétone est toujours accompagnée de la production d'une certaine quantité d'acide sébacique : Les faits que nous venons d'exposer démontrent l'inexactitude de cette hypothèse et rendent au contraire fort probable que la formation d'acide sébacique est corrélative de la production de l'alcool bien connu de l'huile de ricin, l'alcool isoctylique.

D'après ce qui précède, on peut conclure que les faits annoncés par M. Bouis et Stædeler sont de la plus parfaite exactitude et que la discordance apparente des résultats est uniquement due à la différence de composition des savons employés.

TROISIÈME PARTIE.

Huile de ricin sous l'influence d'un excès d'alcali.

Par la distillation de l'huile de ricin avec un excès d'hydrate alcalin, M. Bouis (1) obtint en 1851 une huile volatile qu'il prit tout d'abord pour de l'alcool octylique.

Après M. Bouis, plusieurs expérimentateurs s'emparèrent de cette question; mais pendant longtemps leurs résultats présentèrent les plus grandes divergences.

M. Bouis lui-même en vint à changer d'opinion sur la nature du produit qu'il avait obtenu; pendant quelque temps il le considéra comme de l'alcool heptylique, jusqu'à ce qu'il se convainquît par de nouvelles recherches qu'il avait bien affaire à l'alcool octylique.

M. Bouis ne publia pas le mode de purification qu'il avait adopté; aussi les trois premiers expérimentateurs qui reprirent ses expériences, opérant par simple fractionnement du produit brut, n'obtinrent qu'une substance humide de nature variable.

Sur ces entrefaites Moschin, en 1852 (2), annonça que d'après ses recherches la distillation de l'huile de ricin avec un exces d'alcali donnait de l'alcool octylique.

En 1853, Railton (3) et Will (4) émirent une opinion différente : d'après leurs expériences et leurs analyses, le produit obtenu ne pouvait être que de l'alcool heptylique.

Vers la fin de l'année 1853, M. Bouis (5) publia sa méthode de purification et fit connaître des résultats qui venaient appuyer l'opinion qu'il avait tout d'abord émise sur la nature de l'huile volatile engendrée dans son expérience.

Dans le cours de l'année suivante, M. Squire (6) et M. Cahours (7) annoncèrent que leurs propres résultats concordaient de tous points avec ceux de M. Bouis.

En 1855, Limpricht jeta une nouvelle lumière sur la question en déclarant (8) que dans la reaction en discussion on n'obtenait ni de l'alcool octylique, ni de l'alcool heptylique, mais bien de l'aldéhyde octylique.

Vers le même temps, M. Bouis (9) publia pour la première fois les détails complets de sa méthode de préparation. Il affirma de nouveau que le *plus ordinairement* on obtient de l'alcool octylique presque pur; mais il ajouta *que parfois, sous certaines circonstances*, il pouvait se former de l'aldéhyde octylique.

---

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. XXXIII, p. 143.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXVII, p. 3.
(3) *Chemical Society Journal*, t. VI, p. 205.
(4) *Chemical Society Journal*, t. VI, p. 307.
(5) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. XXXVIII, p. 935.
(6) *Chemical Society Journal*, t. VII, p. 108.
(7) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. XXXIX, p. 259.
(8) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCIII, p. 242.
(9) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. XLI, p. 603.

Pendant un temps très-court le silence se fait sur cette question ; il semble qu'on la considère comme résolue.

Mais deux ans plus tard, en 1857, Stædeler (1) publie le compte-rendu d'une étude très-minutieuse de la réaction de M. Bouis, et il établit que dans cette expérience il ne se forme ni alcool octylique ni aldéhyde octylique, mais un mélange d'*alcool heptylique* et de *méthyl-hexyl-acétone* (methyl-œnanthol).

Stædeler pense que les expérimentateurs qui l'ont précédé ont confondu le méthyl-hexyl-acétone avec son isomère l'aldéhyde octylique.

L'année suivante, 1858, Dachauer (2) annonce qu'il a en effet obtenu comme Stædeler du *méthyl-hexyl-acétone* ; mais il affirme que l'alcool produit est de l'alcool heptylique.

Cependant, en 1861, Petersen (3) émet de nouveau l'opinion que l'alcool produit est de l'alcool heptylique et non de l'alcool octylique.

Quatre ans plus tard, en 1865, la question est reprise par Chapman (4) qui, d'après les résultats qu'il obtient, conclut que le produit principal de la réaction est de l'alcool octylique ; mais qu'il se forme en outre du méthyl-hexyl-acétone et une petite quantité d'alcool heptylique.

Enfin en 1868, Schorlemer (5) démontre que l'alcool produit est de l'alcool octylique et il émet l'opinion que l'alcool heptylique de Chapman n'était probablement qu'un mélange d'alcool octylique et de divers hydrocarbures parmi lesquels dominait l'octylène.

Une étude attentive des Mémoires cités plus haut révèle de nombreuses différences de détail dans les méthodes de préparation, de séparation et de purification employées : c'est là qu'il faut chercher la raison des divergences que présentent les résultats des divers expérimentateurs.

M. Bouis obtint son huile brute par une distillation rapide à haute température ; il la rectifia en la redistillant plusieurs fois sur de l'hydrate de potasse fondu.

Moschin, Railton et Wills purifièrent le produit par de simples distillations fractionnées ; ils employèrent donc un mélange comme base de leurs investigations. MM. Squirre et Cahours n'étudièrent que les dérivés du produit huileux. Limpricht, entre tous les produits de la réaction, ne porta son attention que sur un seul. Stædeler employa un moins grand excès d'hydrate alcalin que M. Bouis ; mais il chauffa à une température beaucoup plus élevée.

Dachauer, Petersen et Chapman n'examinèrent que les produits dérivés des composés qui faisaient l'objet du débat.

Schorlemmer s'appliqua exclusivement à démontrer qu'en conduisant la réaction d'une certaine manière on pourrait obtenir de l'alcool octylique. Il employait un plus grand excès d'hydrate alcalin que M. Bouis et une température plus élevée que les autres expérimentateurs.

Évidemment la question n'était pas résolue : d'une part, on n'avait pas donné la raison des divergences des nombreux résultats que nous avons indiqués précédemment ; d'autre part, on n'avait fait aucune tentative pour voir si en variant un peu le mode de préparation on ne ferait pas varier la nature du produit. Cependant on devait penser qu'il en pourrait être ainsi ; il était, en effet, bien connu que les termes des groupes octylique ou heptylique peuvent être transformés à volonté en adéhyde heptylique ou en méthyl-hexyl-acétone.

Il était d'ailleurs possible aujourd'hui de reprendre ces recherches en suivant d'autres méthodes, principalement en étudiant la transformation des substances soumises à l'expérience en produits de composition bien définie. Cette méthode présente évidemment de grands avantages sur les procédés analytiques employés jusqu'alors ; les différences de composition des corps à examiner étant très-petites, les moindres traces de matières étrangères

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXII, p. 241.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVI, p. 269.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVIII, p. 69.
(4) *Chemical Society Journal*, t. XVIII, p. 290.
(5) *Proceedings Royal Society*, t. XVI, p. 375.

accompagnant le produit influencent les résultats d'une manière capitale et entraînent à des conclusions tout à fait erronées.

D'ailleurs, grâce aux progrès de la chimie dans ces dernières années, grâce surtout aux travaux de MM. Schorlemmer's, Grimshaw, Franchimont, etc., à qui l'on doit la découverte d'un grand nombre de termes de la série heptylique et l'étude de leurs propriétés, la méthode dont nous parlons est d'une application facile et rapide et doit donner les meilleurs résultats.

D'après les propriétés du groupe heptylique, il était évident que de tous les alcools possibles de cette série, celui qui présenterait un point d'ébullition compris entre 170 et 180 degrés ne pourrait être qu'un alcool primaire donnant par oxydation un acide heptylique.

Il était tout aussi évident, d'après le point d'ébullition (196-197 degrés selon Renesse) de l'alcool octylique normal, qu'un alcool de cette série bouillant entre 175-185 degrés ne pourrait être un alcool primaire et qu'il donnerait par conséquent un acétone et des acides de séries inférieures sous l'influence des oxydants.

Beaucoup d'autres méthodes peuvent d'ailleurs être employées pour déterminer si par certaines modifications du procédé de Bouis on obtient, oui ou non, un mélange de deux alcools. Ces méthodes ont été employées par Stædeler, Petersen, etc.

D'après leurs analyses, ces savants auraient obtenu un alcool appartenant à la série heptylique et non à la série octylique.

Nous décrivons ci-après le mode de préparation du mélange d'huile de ricin, d'hydrate de soude et d'eau.

L'hydrate de soude, finement pulvérisé, était mélangé à l'huile de ricin; on étendait d'eau et l'on chauffait doucement en agitant constamment. On obtenait ainsi une masse dure, jaune, présentant une surface, polie mais fracturée. Ce composé était alors distillé par portions de 1 à 200 grammes dans un appareil de cuivre chauffé à l'aide d'un brûleur Bunsen.

A. — Pour déterminer les propriétés de l'huile brute, on distillait rapidement à une très-haute température un mélange de :

Hydrate de soude..............	5 parties
Huile de ricin................	4 —
Eau...........................	6 —

On obtenait ainsi, après dessiccation par le chlorure de calcium, une huile jaune pâle et limpide; 55 grammes de ce produit donnèrent par distillations fractionnées 5 pour 100 entre 100-140 degrés; 25 pour 100 entre 145-165 degrés, 15 pour 100 entre 165-177 degrés et 50 pour 100 entre 177-185 degrés. La seconde portion et la troisième donnèrent un précipité gélatineux avec le bisulfite de soude; la dernière portion se solidifia complétement sous l'action de ce réactif.

B. — On recommença alors cette même expérience, mais avec un mélange ne contenant qu'un quart de la quantité précédemment employée. On chauffa lentement jusqu'à ce qu'on atteignît la température d'ébullition. L'huile résultante avait absolument le même aspect que la précédente; on en recueillit 130 grammes. Par distillation fractionnée, ce produit se partagea comme suit : 2 pour 100 passèrent au-dessous de 140 degrés; un sixième entre 140-165 degrés; presque 1 tiers entre 172-177 degrés; enfin un peu moins que la moitié entre 177-185 degrés. Les résultats de ces deux opérations *A* et *B* paraissent donc identiques.

On redistilla les portions de liquide que l'on venait ainsi d'obtenir. Cette nouvelle opération donna les résultats suivants :

Un sixième de la fraction 140-165 degrés passa au-dessous de 140 degrés; un tiers entre 162-167 degrés; le reste au-dessus.

De la fraction 168-177 degrés, des traces passèrent au-dessous de 168 degrés; les trois quarts entre 173-178 degrés, dont la plus grande partie entre 176-177 degrés. De la fraction 177-185 degrés, on obtint quelques gouttes au-dessous de 170 degrés; les deux cinquièmes entre 176-178 degrés; les deux autres cinquièmes entre 180-182 degrés; le reste bouillait au-dessus de 185 degrés.

Les 2 portions principales passaient donc entre 176-178 degrés et 180-182 degrés; la première portion était plus volumineuse que la seconde; ensemble elles constituaient les trois

quarts de l'huile brute. Des deux portions précipitées par le bisulfite de soude, celle qui passait entre 176-178 degrés devait être un mélange, puisque le point d'ébullition du méthyl-hexyl-acétone est seulement 172 degrés. On en distilla une portion avec de l'hydrate de potassium pour détruire l'acétone selon la méthode de Bouis. Elle se fractionna ainsi : 1 cinquième passa entre 167-173 degrés : c'était évidemment, en grande partie, du méthyl-hexyl-acétone; 1 dixième passa entre 175-177 degrés, inaltéré selon toute probabilité; enfin 2 cinquièmes entre 179-184 degrés.

Le résidu était une masse résineuse brune résultant de la polymérisation de l'acétone par l'hydrate de potasse. De là on peut conclure que la portion bouillant entre 176-178 degrés était composée de trois cinquièmes d'acétone et de deux cinquièmes d'alcool.

C. — Avec un mélange de :

Hydrate de soude.............	5 parties
Huile de ricin................	4 —
Eau	1 —

on fit un savon par la méthode exposée plus haut. On le distilla rapidement sous l'influence d'une haute température et l'on recueillit ainsi 220 grammes d'une huile présentant exactement les mêmes propriétés que la précédente.

Par distillation fractionnée on obtint les résultats suivants :

5 grammes passèrent au-dessous de 140 degrés, en presque totalité vers 125 degrés; entre 140-168 degrés, mais plus particulièrement vers 160 degrés, on en recueillit encore 5 grammes; enfin un douzième passa entre 170-175 degrés et un second douzième entre 175-177 degrés.

La température resta longtemps stationnaire entre 177-179 degrés, et plus de la moitié de l'huile passa à cette température; on en recueillit encore 1 sixième entre 180-182 degrés, puis un dernier sixième vers 200 degrés.

Il est important de remarquer que, dans ce cas, la fraction bouillant au-dessous de 170 degrés était très-petite et que la presque totalité passait à des températures plus élevées.

On redistilla chacune des portions précédemment obtenues, suivant le système indiqué précédemment pour l'opération analogue.

La fraction 140-168 degrés se fractionna ainsi : un sixième passa au-dessous de 160 degrés; un sixième entre 165-168 degrés; le reste bouillait au-dessus de 168 degrés.

De la fraction 168-177, deux cinquièmes passèrent entre 176-177 degrés; un cinquième entre 170-175 degrés.

De la fraction 178-182 degrés, on obtint quelques gouttes au-dessous de 170 degrés; environ 5 pour cent entre 171-175 degrés, et trois cinquièmes entre 176-178 degrés.

De la fraction 182-200 degrés on recueillit la moitié vers 176-178 degrés; le reste bouillait entre 179-182 degrés.

L'huile brute s'était donc fractionnée en deux portions principales; l'une, formant plus des trois cinquièmes du tout, bouillait entre 176-178 degrés; l'autre, égale environ au cinquième du produit brut, bouillait entre 179-183 degrés.

Ces liquides huileux paraissent identiques avec les liquides correspondants de l'opération *B*; on mélangea les produits de ces deux séries d'expériences ayant même point d'ébullition.

D. — On fit un savon avec poids égaux d'huile de ricin et d'hydrate de soude additionnés d'un huitième en poids d'eau. On distilla ce produit rapidement et à haute tempérture et l'on obtint une huile presque incolore.

On fit un second savon avec poids égaux d'huile de ricin et d'hydrate de soude additionnés d'un dixième d'eau. Ce savon fut distillé à une douce chaleur; vers la fin de l'opération on chauffa un peu plus fortement.

Enfin :

Huile de ricin................	15 parties
Hydrate de soude.............	2 —
Eau	2 —

furent converties en un savon qu'on distilla à une température modérée.

Les huiles recueillies dans chacune de ces expériences paraissent douées des mêmes propriétés; toutes se solidifiaient avec le bisulfite de soude et toutes contenaient un alcool, outre l'acétone. On mélangea ces trois huiles et on distilla 240 grammes. Voici les résultats de cette opération :

Au-dessous de 140 degrés, principalement vers 125 degrés, on obtint environ un vingtième du tout; entre 170-178 degrés, principalement vers 176-177 degrés, presque deux cinquièmes; enfin presque la moitié passa entre 178-184 degrés.

La fraction 170-178 degrés fut redistillée; on en recueillit quelques gouttes au-dessous de 170 degrés, la moitié entre 176-180 degrés et le reste entre 178-181 degrés.

La fraction 178-184 degrés fut redistillée également; il en passa presque deux cinquièmes entre 176-178 degrés, le reste distilla entre 177-183 degrés, mais plus principalement vers 179-181 degrés.

Les produits de ces deux fractionnements formaient presque les quatre-vingt-cinq centièmes de l'huile brute. On les mélangea avec les produits analogues des expériences *B* et *C*; comme ces derniers, ils consistaieut en un mélange de deux composés, un alcool et un acétone, identiques selon toute apparence dans chacun de tous ces produits.

En opérant ainsi, on arrivait à déterminer très-rapidement la nature des produits de la distillation du ricinoléate de soude.

En outre, si l'on pouvait montrer que l'huile résultante consistait principalement en un alcool et un acétone, il se trouvait prouvé que les variations dans la conduite de la réaction, dans les proportions d'huile de ricin, d'hydrate de soude et d'eau n'avaient aucune influence sur la nature des produits. Les résultats des distillations fractionnées montraient d'ailleurs que les quantités d'alcool et d'acétone variaient avec la nature du savon et les modifications apportées dans les expériences.

Il restait alors à séparer l'acétone de l'alcool dans le mélange des produits des trois séries d'expériences.

40 grammes d'huile bouillant entre 173-178 degrés furent agités avec du bisulfite de soude; le tout se solidifia en une masse cristalline. On rassembla cette masse, on la lava à l'eau froide, on la pressa entre des feuilles de papier joseph et on la décomposa à l'aide d'une solution de carbonate de soude. On obtint ainsi, flottant au-dessus du liquide, une couche d'un produit huileux qu'on dessécha sur le chlorure de calcium et qu'on distilla ensuite. Quatre-vingt-cinq centièmes de cette huile passèrent entre 174-176 degrés; on l'étiqueta β-*méthyl-hexyl-acétone*. Le résidu consistait en un mélange d'alcool et d'acétone.

Quant à l'acétone-β, on essaya de le purifier par des cristallisations répétées avec le bisulfite de soude; mais on ne put parvenir à l'obtenir exempt de toute trace d'alcool.

Dans le but d'obtenir à l'état de pureté une petite quantité de méthyl-hexil-acétone, on traita un peu d'huile brute par une solution oxydante de bichromate de potasse (2 parties de bichromate, 3 d'acide sulfurique, 10 d'eau), puis on distilla. La couche huileuse obtenue fut décantée, lavée avec une solution de carbonate de soude, puis avec de l'eau, desséchée sur le chlorure de calcium et fractionnée ensuite par distillation. Les trois cinquièmes de ce produit passèrent entre 170-175 degrés, le reste ne distilla qu'entre 174-176 degrés, à cause de la présence d'une petits quantité d'alcool. On recommença cette même expérience avec une nouvelle portion d'huile. Cette fois on obtint les trois quarts du produit final vers 170-174 degrés; ces deux portions bouillant entre 170-174 degrés furent redistillées : on en recueillit presque les neuf dixièmes entre 171-172 degrés; ce dernier produit consistait en méthyl-hexyl-acétone, on l'étiqueta δ-*méthyl-hexyl-acétone*.

Avant de détruire par la méthode de Bouis, avec l'hydrate de potasse, l'acétone contenu dans les mélanges provenant des dernières distillations B, C, D, il était nécessaire, afin de pouvoir tirer quelque conclusion d'une telle expérience, il était nécessaire de s'assurer si en opérant de la sorte on ne détermine pas la formation de quelque composé nouveau. Dans ce but, on chauffa, pendant deux heures, dans un appareil muni d'un condenseur à reflux, 35 grammes du δ-méthyl-hexyl-acétone pur dont il est parlé plus haut. Toute la masse devint d'un rouge brun sombre. L'ayant fractionnée par distillation, on n'en recueillit que deux dixièmes : un dixième entre 160-180 degrés, un autre dixième entre 180-260 degrés.

Le résidu de cette distillation était une masse résineuse d'un brun rouge sombre. Les liquides recueillis dans cette opération ayant été traités par un excès d'hydrate de potasse, se trouvèrent aussi transformés en une substance résineuse. On pouvait conclure de là que le traitement par l'hydrate de potasse a pour effet de détruire l'acétone et qu'il n'engendre pas de produits étrangers.

On traita par l'hydrate de potassium solide 85 grammes de l'huile bouillant entre 170-175 degrés. Le liquide devint bientôt jaune pâle, tourna au brun, puis au rouge foncé; la réaction avait duré trente-quatre heures. On distilla la masse obtenue; elle se fractionna comme suit :

Un sixième passa entre 140-148 degrés; un tiers entre 173-180 degrés, et un quart entre 180-190 degrés. Le reste distilla à des températures plus élevées.

Les trois fractionnements 140-148 degrés, 173-180 degrés, 180-190 degrés, abandonnés au repos sur de l'hydrate de potassium, jaunirent au contact de cet agent. Après avoir mélangé ces produits, on les distilla comme précédemment. Un cinquième passa au-dessous de 170 degrés; un autre cinquième entre 170-180 degrés; la moitié entre 180-187 degrés. Les deux dernières portions (170-180 degrés, 180-187 degrés), abandonnées sur l'hydrate de potassium, tournèrent encore au jaune. On les redistilla une dernière fois : deux cinquièmes passèrent entre 170-178 degrés, et une égale quantité entre 178-184 degrés.

Des 85 grammes d'huile qui avaient servi de point de départ à cette expérience, plus de la moitié avait été résinifiée par l'hydrate de potassium.

La plus grande portion des liquides huileux bouillant entre 178-184 degrés (séries *B*, *C*, *D*) furent soumis à l'action de l'hydrate de potasse. Il en résulta un liquide jaune d'abord, puis rouge foncé.

On distilla : entre 160-170 degrés, il n'en passa qu'un tiers; entre 173-178 degrés, un cinquième; entre 179-185 degrés, presque la moitié.

Les deux dernières portions (173-178 degrés, 179-185 degrés) furent de nouveau traitées par l'hydrate de potasse; puis les deux produits résultant furent mélangés et distillés : deux cinquièmes passèrent entre 173-178 degrés et trois cinquièmes entre 178-185 degrés. Du liquide huileux primitif, deux cinquièmes avaient été résinifiés par l'hydrate de potassium.

Par un semblable traitement, les portions des séries *B*, *C*, *D*, bouillant entre 140-168 degrés, se transformèrent d'une manière analogue.

On en recueillit la moitié entre 120-168 degrés, le huitième entre 173-178 degrés, et un quart entre 178-185 degrés. Le reste avait été résinifié.

Alors on mélangea le produit des trois séries d'expériences précédentes présentant même point d'ébullition.

Le liquide bouillant entre 178-185 degrés, traité par l'hydrate de potassium, devint légèrement jaunâtre; on le rectifia sur l'hydrate de potasse.

Un tiers passa entre 174-178 degrés; deux cinquièmes entre 179-186 degrés; un dixième au-dessous de 200 degrés; une très-petite quantité avait été polymérisée.

Ces produits furent de nouveau traités par l'hydrate de potasse et l'on distilla ensuite : un septième passa entre 174-178 degrés, et six septièmes entre 179-182 degrés. L'hydrate de potasse n'avait aucune action sur cette dernière portion. C'était l'alcool octylique de MM. Bouis et Schorlemmer. On l'étiqueta *alcool-α*.

L'examen de tous ces résultats montre que l'huile 170-178 degrés contenait un cinquième d'alcool octylique, et l'huile 178-185 degrés, la moitié environ de son poids. Et le dixième du résidu était de l'acétone.

Il n'était pas douteux que l'alcool obtenu comme il est indiqué plus haut fût l'alcool que Bouis et Schorlemmer ont démontré être de l'alcool octylique. On l'analysa cependant par combustion; il donnât les nombres suivants.

	Théorie.	Trouvé.
C^8..............	73.84	73.69
H^{18}..............	13.84	13.67
O^4..............	12.32	12.64
	100.000	

Quoique cette analyse donna la preuve directe que le produit brut ne contenait qu'un alcool, l'alcool octylique, cependant on jugea bon, pour parer à toutes objections, d'étudier l'alcool heptylique de Stædeler et Petersen par une méthode basée sur leur propre procédé.

On prit 50 grammes de l'huile distillant entre 173-178 degrés; on l'agita avec le bisulfite de soude; on obtint une masse blanche cristalline qu'on abandonna au repos pendant vingt-quatre heures et qu'on lava ensuite à l'eau et à l'éther. Après l'avoir essorée entre des morceaux de mousseline, on la décomposa par l'eau chaude; il vint à la surface un liquide huileux formant environ la moitié de l'huile employée. Ce liquide fut décanté, desséché et distillé : un septième passa entre 174-178 degrés, et cinq sixièmes entre 178-180 degrés; cette dernière portion fut de nouveau traitée comme précédemment. En décomposant la masse cristalline par l'eau chaude, on obtint un liquide formant environ le tiers de l'huile employée, et qui distilla entre 173-178 degrés.

L'éther des derniers lavages fut distillé; environ la moitié de l'huile employée fut recueillie, dont deux tiers entre 178-180 degrés. Ce produit se solidifia instantanément avec le bisulfite de soude, évidemment l'acétone ainsi obtenu n'était pas pur.

L'éther provenant des lavages du produit obtenu par le premier traitement bisulfite fut également distillé et l'huile recueillie, 25 grammes environ, fut soigneusement fractionnée par distillation : un dixième passa entre 174-179 degrés, neuf dixièmes entre 179-184 degrés; mais les deux portions contenaient encore de l'acétone qui se combina avec le bisulfite. En conséquence, elles furent mélangées, additionnées des liquides fournis par la distillation de l'éther des lavages du deuxième traitement et le tout fut agité avec le bisulfite de soude.

La masse demi-solide résultante fut pressée entre des feuilles de mousseline, comme on a dit plus haut; on en retira par distillation, après décomposition par l'eau chaude, un liquide huileux formant environ les deux tiers de l'huile soumise à l'action du bisulfite. De ce liquide huileux, une trace à peine se combina au bisulfite; on le lava, on le dessécha, puis on distilla : on recueillit la portion qui passa entre 178-180 degrés, laquelle formait environ neuf dixièmes du tout. Comme ce produit avait été obtenu de la même manière que l'alcool heptylique de Stædeler, on l'étiqueta *alcool heptylique*. Petersen qui, lui aussi, avait préparé ce même produit, l'avait rectifié sur l'hydrate de potasse; nous fîmes de même : le liquide ne changea pas de point d'ébullition, il passa entre 178-180 degrés. Nous le désignâmes *alcool heptylique de Petersen*. On remit à plus tard l'examen approfondi de ce produit.

E. — Il était aussi nécessaire d'examiner les résultats de la méthode de Bouis et de Schorlemmer.

On prépara un savon avec :

Huile de ricin	7	parties
Hydrate de soude	6	—
Eau	2	—

puis on le distilla aussi rapidement que possible sous l'influence d'une source de chaleur très-intense. L'huile jaune pâle obtenue, formant environ un cinquième de l'huile de ricin employée, fut abandonnée sur l'hydrate de potasse puis distillée. Il en passa un dixième entre 140-170 degrés; la moitié entre 170-178 degrés! un second dixième entre 178-185 degrés; enfin un sixième entre 185-200 degrés. Les fractions 140-185 degrés furent redistillées après digestion sur l'hydrate de potasse : un dixième passa au-dessous de 170 degrés et trois quarts entre 170-180 degrés. Cette dernière portion fut de nouveau distillée sur l'hydrate de potasse : on en recueillit la moitié entre 173-182 degrés et les deux cinquièmes entre 182-200 degrés. La portion 173-182 degrés fut rectifiée encore sur l'hydrate de potasse : il en passa un dixième au-dessous de 170 degrés, un tiers entre 173-180 degrés et le reste entre 180-186 degrés; l'hydrate de potasse n'exerça plus d'action sur ces derniers produits, ils res' tèrent incolores au contact de ce réactif.

Les diverses fractions bouillant au-dessus de 180 degrés furent mélangées et rectifiées sur l'hydrate de potasse : le tout resta inaltéré. Le produit brut avait donc été ainsi partagé : la moitié avait distillé entre 181-183 degrés; un dixième avait passé entre 173-178 degrés;

deux fois autant environ au-dessous de 150 degrés; enfin un tiers avait été détruit par l'action de l'hydrate de potasse.

On avait ainsi obtenu l'alcool octylique de Schorlemmer et Bouis; on l'étiqueta *alcool*-β; il était évident que l'alcool heptylique qui avait pu se former devait être contenu dans la portion bouillant entre 173-178 degrés inaltérée par l'hydrate de potassium.

F. — On prépara un savon avec parties égales d'hydrate de soude et d'huile de ricin et une quantité d'eau égale au quart du poids de l'huile; puis on le distilla à une température modérée. L'huile recueillie fut mise en contact avec l'hydrate de potassium pendant un temps très-long; il en résulta un produit huileux, épais, rouge sombre dont on prit 80 grammes qu'on rectifia plusieurs fois sur l'hydrate de potassium, comme on l'a déjà indiqué, et cela jusqu'à ce qu'il ne se manifestât plus aucune action. Par ce moyen l'huile brute fut ainsi fractionnée : il en passa un tiers au-dessous de 165 degrés; un dixième entre 170-180 degrés et un tiers entre 181-184 degrés; enfin plus de la moitié avait été détruite par l'action de l'hydrate de potasse. L'examen comparé de ces résultats et des précédents montre que dans la distillation des ricinoléates de soude, la proportion d'acétone produite augmente à mesure qu'on opère à une température plus basse.

Après une nouvelle et dernière rectification, l'alcool octylique-β entra constamment en ébullition entre 181-183 degrés, il avait un poids spécifique égal à 0.823 à 16° centigrades.

A l'analyse il fournit les nombres suivants :

	Théorie.	Trouvé.	
C^8	73.84	73.76	73.70
H^{18}	13.84	13.76	13.75
O^4	12.32	12.48	12.55
	100.00		

C'était donc de l'alcool octylique pur; en raison de son point d'ébullition, ce devait être un alcool secondaire. Suivant Schorlemmer, c'était l'alcool secondaire méthyl-hexyl-carbinol :

$$C \begin{cases} C^6H^{13} \\ CH^3 \\ H \\ OH \end{cases}$$

Par oxydation, il en doit donc résulter un mélange d'acide caproïque et d'acide acétique : c'est en effet ce qu'avait constaté Schorlemmer. Cependant il était nécessaire de vérifier cette assertion.

De l'alcool octylique pur, préparé par les méthodes indiquées précédemment, fut oxydé à l'aide de la *solution Schorlemmer* de bichromate. On attendit que la réaction fût complétement terminée, puis on distilla. Le liquide obtenu, débarrassé préalablement de l'acétone à l'aide du bisulfite, fut neutralisé par du carbonate de soude, évaporé à siccité, décomposé par l'acide sulfurique, dilué et distillé.

On obtint un acide huileux flottant sur une couche aqueuse. Cette couche consistait en acide acétique contenant en suspension un peu du produit principal. Pour déterminer la nature de l'acide huileux, on le lava avec soin et on le convertit en sels de baryum et d'argent qui, analysés, donnèrent :

		Théorie.	Trouvé.
Pour Ba $\left\{ C^6H^{11}O^2 \right\}^2$	Ba	37.31	37.58
— Ag $C^6H^{11}O^2$	Ag	48.43	48.37
— Ag $C^6H^{11}O^2$	Ag	48.43	48.47
		100.000	

Cet acide huileux était donc de l'acide caproïque; il suit de là que l'alcool octylique est la même chose que le méthyl-hexyl-carbinol de Schorlemmer (1).

(1) Voir, à ce sujet, une Note de M. E. Neison sur le point d'ébullition du méthyl-hexyl-carbinol, livr. 405, septembre, p. 875. D^r Q.

L'acétone flottant sur la partie aqueuse obtenue dans la distillation fut desséchée, lavée, puis distillée : elle passa entre 170-172 degrés, c'était évidemment du méthyl-hexyl-acétone.

G. — Dans le but d'étudier l'alcool d'une manière approfondie, on prépara un certain nombre de ses dérivés; on commença par l'oléfine. Une portion d'alcool fut rectifiée deux fois sur du chlorure de zinc fondu, desséchée sur du chlorure de calcium et du carbonate de potasse, et soumise à la distillation fractionnée.

Entre 120-125 degrés il en passa quelques gouttes; les trois quarts entre 125-128 degrés, et le cinquième au-dessous de 130 degrés.

L'on rectifia une dernière fois pour éliminer toute trace d'humidité : on obtint ainsi l'oléfine pure bouillant entre 126-128 degrés et ayant un poids spécifique égal à 0.714 à 22 degrés, c'était évidemment de l'octylène qui, selon Bouis, bout à 125 degrés et à un poids spécifique égal à 0.723 à 16 degrés. On ne pouvait, d'ailleurs, admettre que ce fût de l'heptylène, ce corps bouillant à 123 degrés. L'alcool donc devait être entièrement exempt de toute trace d'alcool heptylique.

L'octylène ainsi obtenu donne avec le brome une huile lourde, jaune pâle, qui distille avec décomposition vers 200 degrés et perd lentement du brome à 100 degrés.

On ne put obtenir cette huile parfaitement pure; on la lava simplement avec de l'hydrate de potassium dilué et de l'eau, et on la dessécha.

A l'analyse elle donna :

Pour $C^8H^{16}Br^2$.		Théorie.	Trouvé.
Br	=	58.8 pour 100.	57.6 pour 100.

On fit passer au travers de l'octylène un courant de chlore, ce dernier fut entièrement absorbé; la masse s'échauffa, s'épaissit et devint verdâtre. Après quelque temps, il s'en dégagea du gaz acide chlorhydrique. On arrêta alors le courant, et l'huile lourde obtenue fut lavée à l'eau et au carbonate de soude dilué, puis on distilla. Il en passa neuf dixièmes entre 197-240 degrés, tandis que le reste noircit et se décomposa à cette température. La partie qui avait distillé fut de nouveau lavée à l'eau et desséchée, puis on la redistilla; elle passa presque en totalité entre 206-210 degrés sous forme d'un liquide huileux présentant une forte odeur aromatique.

L'analyse de ce produit donna des nombres se rapportant à la composition de l'acétylène dichloré.

Pour $C^8H^{16}Cl^2$.		Théorie.	Trouvé.
Cl	=	38.8 pour 100.	38.2 pour 100.

Si le courant de chlore n'est maintenu que pendant un temps très-court, de manière à transformer seulement une partie de l'octylène en chlorure, on obtient par une distillation fractionnée, soigneusement conduite, de l'octylène bichloruré bouillant entre 207-210 degrés, et de l'octylène inaltéré bouillant entre 128-135 degrés.

On traita de l'alcool octylique pur avec du brome et du phosphore; on obtint une couche d'une huile épaisse, rouge et lourde, qu'on lava avec de l'hydrate de potasse dilué et qu'on déssécha ensuite. Ce produit donna à l'analyse les nombres suivants :

Pour $C^8H^{17}Br$.		Théorie.	Trouvé.
Br	=	41.45 pour 100.	41.28 pour 100.

En faisant réagir sur l'alcool octylique du pentachlorure de phosphore aussi longtemps que du gaz acide chlorhydrique se dégagea, on obtint une huile rouge sang qui, lavée avec de l'hydrate de potasse dilué, puis soigneusement fractionnée, donna un liquide clair, mobile, incolore, offrant une faible odeur d'orange.

Ce liquide bouillait entre 168-174 degrés; il présenta à l'analyse la composition du chlorure octylique.

Pour $C^8H^{17}Cl$.		Théorie.	Trouvé.
Cl	=	23.90 pour 100.	24.31 pour 100.

Par la méthode de Groves, sous l'action simultanée du chlorure de zinc et de l'acide chlorhydrique, on peut obtenir ce même produit; mais il est alors mélangé avec une petite quantité d'octylène.

H. — Il restait maintenant à examiner les alcools de Stædeler et de Petersen.

Comme ces alcools sont sensiblement identiques, on expérimenta sur un mélange des deux. Ce mélange fut rectifié deux fois sur le chlorure de zinc; le liquide obtenu fut desséché et fractionné par distillation.

Il en passa les trois quarts entre 123-127 degrés, principalement entre 125-126 degrés, et une partie du dernier quart au-dessous de 130 degrés. Le résidu, qui bouillait un peu au-dessus de 130 degrés, traité par le bisulfite de soude, se solidifia partiellement. L'alcool employé contenait donc des traces d'acétone qui n'avaient pu être décelées par le bisulfite de soude.

L'oléfine ainsi obtenue possédait les mêmes caractères physiques que l'oléfine de l'alcool octylique. Ses propriétés, son point d'ébullition 125-127 degrés, démontrèrent que c'était de l'octylène et non de l'heptylène.

Une certaine quantité de l'alcool de Petersen ayant été traitée comme précédemment, on en retira une acétone bouillant vers 170-172 degrés; c'était évidemment du méthyl-hexyl-acétone.

Le composé qu'on avait pris pour de l'alcool heptylique était donc, à n'en pas douter, de l'alcool octylique mélangé avec une petite quantité de méthyl-hexyl-acétone. La présence de ce dernier composé explique pourquoi Petersen avait trouvé un excès de chlore dans le dérivé chloré de son alcool, et pourquoi aussi il avait trouvé pour densité de vapeur de ce même dérivé le nombre 4.34.

Dans le but de comparer sa composition avec celle de l'alcool octylique pur, on analysa l'alcool de Petersen et Stædeler; on trouva :

Pour	Théorie.	Pour	Théorie.	Trouvé.
C^7	72.42	C^8	73.84	73.63
H^{16}	13.79	H^{18}	13.84	13.83
O..........	13.79	O..........	12.32	12.54
	100.00		100.00	

Il ne fut pas possible de découvrir pourquoi Petersen et Stædeler avaient obtenu des nombres si faibles. Peut-être doit-on cependant en chercher la cause dans l'humidité du produit analysé par eux.

Un alcool octylique, en effet, qui contiendrait 1 $^1/_2$ pour 100 d'humidité, donnerait des nombres concordant avec ceux de Stædeler et Petersen. Or, l'alcool octylique, comme tous les autres de cette série, doit retenir de l'humidité avec une certaine énergie.

I. — Restait à examiner la petite portion bouillant entre 170-178 degrés, obtenue dans la préparation de l'alcool octylique par le procédé de Bouis et Schorlemmer.

Ce produit n'est pas attaqué par l'hydrate de potasse. Schorlemmer ayant obtenu un semblable liquide avait montré qu'il consistait en un mélange d'hydrocarbures et d'alcool octylique; mais l'identité des deux produits n'avait pas été vérifiée.

Par l'action du pentachlorure de phosphore, ce liquide tourna au rouge et dégagea beaucoup de gaz acide chlorhydrique. Après avoir lavé le produit obtenu avec le carbonate de soude et l'eau, on le dessécha et on le rectifia plusieurs fois sur le carbonate de potasse. Par ce moyen, on le fractionna en deux portions : l'une bouillant entre 170-175 degrés, l'autre entre 190-210 degrés, et possédant toutes les propriétés et la composition du chlorure octylique et du bichlorure d'octylène. Cependant, il faut ajouter qu'on ne put opérer assez en grand pour obtenir des produits complétement purs.

Une seconde portion fut alors rectifiée sur du chlorure de zinc fondu. Par fractionnement du produit résultant, on obtint de l'octylène bouillant entre 123-128 degrés, et des traces d'une huile bouillant entre 130-140 degrés, et contenant une très-petite proportion d'acétone.

Cette huile était, selon toute probabilité, de l'alcool octylique dont le point d'ébullition,

comme celui de Schorlemmer, avait été abaissé par la présence d'une petite quantité d'octylène avec une trace de méthyl-hexyl-acétone.

J. — On étudia alors une petite quantité de l'huile provenant de la préparation de l'alcool octylique, etc... Cette huile avait été simplement rectifiée plusieurs fois sur l'hydrate de potassium. On la rectifia de nouveau et à deux reprises différentes sur du chlorure de zinc, on dessécha le produit résultant et on le fractionna; il se sépara en volumes égaux de méthyl-hexyl-acétone bouillant entre 169-173 degrés, et d'octylène bouillant vers 125-129 degrés.

Un résidu consistant dans un mélange des deux composés précédents resta dans la cornue. L'octylène obtenu par ce moyen fut converti en octylène dichloré par l'action d'un courant de chlore en présence de l'eau; le chlorure résultant bouillait à 206-210 degrés. On l'analysa, il donna des nombres concordant avec la composition théorique :

Pour $C^8H^{16}Cl^2$.		Théorie.	Trouvé.
Cl	=	38.8 pour 100.	39.3 pour 100.

Cette portion donc, comme on pouvait s'y attendre, consistait en un mélange de méthyl-hexyl-acétone et d'alcool octylique.

K. — On a dit plus haut qu'une portion, sinon la totalité du méthyl-hexyl-acétone obtenu soit directement, soit par l'action des oxydants, bouillait ordinairement à la température 176-178 degrés.

Comme ce point d'ébullition est précisément celui de l'aldéhyde de Limpricht, au lieu de 172 degrés, point d'ébullition du méthyl-hexyl-acétone, il y avait lieu de se livrer à de nouvelles investigations.

Lorsqu'à l'aide de la solution au bichromate de Schorlemmer, on oxyde le méthyl-hexyl-acétone impur bouillant entre 170-178 degrés, séparé par simple rectification de l'huile brute, on obtient une acétone bouillant entre 170-178 degrés, principalement entre 174-177 degrés. Un examen minutieux de ce produit fait voir qu'il retient des traces d'alcool qu'on ne peut éliminer ni par l'action de la solution oxydante, ni par celle du bisulfite de soude. Cependant, par des distillations répétées sur le chlorure de zinc, cet alcool peut être détruit. Le liquide recueilli, soigneusement fractionné, se sépare en quatre parties : il en passe quatre cinquièmes entre 170-173 degrés, un huitième entre 165-170 degrés, une troisième portion au-dessous de 174 degrés; ennfin il reste dans l'appareil distillatoire une substance consistant en acétone presque pure.

La portion recueillie entre 165-170 degrés peut, par un fractionnement bien conduit, être séparée en octylène bouillant entre 125-133 degrés et en méthyl-hexyl-acétone. La cause de l'élévation du point d'ébullition est ainsi manifeste; c'est aussi de cette manière, très-probablement, que l'on doit s'expliquer l'élévation du point d'ébullition de l'aldéhyde supposé de Limpricht.

Lorsqu'il est pur, le méthyl-hexyl-acétone est une huile limpide offrant une odeur aromatique particulière et possédant à chaud une saveur amère. Il bout constamment entre 171-172 degrés et a un poids spécifique de 0.811 à 18 degrés.

Il s'oxyde lentement sous l'action d'une solution de bichromate de potasse additionnée d'acide sulfurique étendu, et donne, dans ce cas, un mélange d'acide caproïque et d'acide acétique. L'acide nitrique l'oxyde avec une grande énergie et donne naissance à un grand nombre d'acides de la série acétique. Il se produit en outre plusieurs composés nitrés parmi lesquels dominent le dinitro-octylène. Par l'action du pentachlorure de phosphore, il est lentement converti en dérivés chlorés dont le principal est le dichlorure d'octylène bouillant vers 195-205 degrés.

Le brome agit énergiquement sur l'acétone et donne une huile lourde, orange brun, bouillant avec décomposition à 190-210 degrés et ayant l'odeur aromatique caractéristique de l'octylène bromé et chloré.

Le bisulfite donne avec lui une masse blanche, cristalline, durcissant graduellement à l'air. Ce composé a une forte odeur aromatique, particulière et pénétrante; il exerce une action énergique sur les yeux et n'est que peu soluble dans l'alcool ou l'éther. L'eau froide le dis-

sout lentement et en sépare un peu d'acétone; l'eau chaude le dissout rapidement et le décompose complétement.

D'après les réactions de cette acétone, il est hors de doute que les vues de Schorlemmer, Stædeler et Petersen, sur sa constitution, sont parfaitement exactes.

L. — Dans le but de déterminer exactement l'effet de l'hydrate alcalin sur les divers produits obtenus, on examina l'huile recueillie dans la distillation de deux mélanges en proportions différentes d'huile de ricin et d'hydrate de potasse : 3 parties d'hydrate, 1 d'huile; 1 partie d'hydrate et 3 d'huile. Les produits résultants furent trouvés exactement identiques en nature avec ceux déjà décrits plus haut.

Un semblable résultat fut aussi obtenu en substituant la chaux sodée à l'hydrate de potassium. On constata toutefois que la proportion d'acide sébacique formé était un peu plus considérable.

De tous ces résultats il ressort clairement que, dans la décomposition par distillation du ricinoléate de soude avec excès d'hydrate alcalin, il ne se produit que l'alcool octylique secondaire, le méthyl-hexyl-carbinol. En même temps, on recueille aussi une certaine quantité de l'acétone correspondante, le méthyl-hexyl-acétone; mais on n'obtient pas trace d'alcool heptylique.

Le rapport entre les quantités d'alcool et d'acétone produites dépend de l'excès d'hydrate alcalin et de la température employée; la quantité d'alcool recueillie est, dans une certaine limite, en raison directe de l'excès d'hydrate et de la température.

Selon toute probabilité, l'alcool heptylique de Railton et Wills n'était qu'un mélange d'alcool octylique et de méthyl-hexyl-acétone; celui de Chapman, un mélange d'alcool octylique, de méthyl-hexyl-acétone et d'octylène; celui de Stædeler et Petersen, de l'alcool octylique quelque peu impur et quelque peu hydraté.

Nota. — Les propriétés des produits purs obtenus par ces méthodes, ainsi que celles de leurs dérivés, sont actuellement l'objet d'une étude approfondie.

(*Journal of the chemical Society*, 1874, t. XII, p. 301, 507 et 837.)

LES GRANDS TÉLESCOPES ET LES GRANDES LUNETTES.

Par M. R. Radau.

Tout le monde sait que les lunettes rapprochent les objets éloignés et nous permettent d'en distinguer les détails en écartant les points qui, vus sous un angle trop petit, semblaient se confondre. Cependant le grossissement, qui grandit les dimensions apparentes des objets, n'est pas la seule condition de l'effet cherché : il faut en outre un certain degré de clarté, d'intensité lumineuse, qui dépend de l'objectif ou du miroir. Cette intensité de l'image, qui fait que nous pouvons encore séparer deux points dont l'écartement angulaire ne dépasse pas une certaine limite, s'appelle le *pouvoir optique* de l'instrument; pour l'accroître, il faut dilater en quelque sorte la prunelle de cet œil artificiel, en augmenter le diamètre afin d'y recevoir un plus large faisceau de rayons lumineux.

Le pouvoir optique est l'inverse de la plus petite valeur que peut avoir le diamètre apparent de l'intervalle de deux points lumineux pour qu'ils soient encore séparés par l'instrument; il est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnel à l'ouverture de ce dernier. D'après Léon Foucault, pour pouvoir distinguer l'un de l'autre des points dont la distance apparente est égale à 1 dixième de seconde d'arc, il faudrait un miroir d'au moins 1 mètre. L'éclat des images d'un astre est également proportionnel à l'ouverture. Il s'ensuit que la construction d'objectifs ou de miroirs de très-grandes dimensions est d'un intérêt capital pour le progrès de l'astronomie physique. Les découvertes que l'on doit à William Herschel, à lord Rosse, à M. Lassell, témoignent d'ailleurs suffisamment de l'utilité des efforts qui ont été tentés dans cette voie. Aussi doit-on féliciter M. Le Verrier d'avoir installé à l'Observa-

toire national le grand télescope à miroir argenté de 1m.20 d'ouverture dont la construction était commencée depuis longtemps.

C'est peut-être le moment de rappeler ce qui a été jusqu'à ce jour réalisé en fait de grands instruments, et de signaler les progrès qui se préparent.

Le télescope dont on a le plus parlé, parce qu'il était le premier de son espèce, est le grand télescope de William Herschel, qui fut achevé en 1789, et dont le tube avait une longueur de 40 pieds. On sait que, fils d'un pauvre musicien chargé d'une nombreuse famille, le jeune Herschel avait embrassé la profession paternelle et était venu, à vingt ans, tenter fortune en Angleterre. Il gagnait péniblement sa vie à donner des leçons de musique et à diriger des concerts ou des oratorios, lorsqu'il fut nommé organiste à Halifax, puis bientôt après attaché en la même qualité à la chapelle Octogone à Bath. Il occupait ses loisirs à étudier des ouvrages d'astronomie. Ne se trouvant pas assez riche pour acheter un télescope, il se mit lui-même à l'œuvre et, après mille tâtonnements, parvint en 1774 à fabriquer un télescope de 5 pieds avec lequel il observa l'anneau de Saturne. Encouragé par ce premier succès, il aborda la construction de miroirs de 7 pieds, puis de 10 et de 20 pieds de foyer. Il en fabriqua plus de deux cents avant d'atteindre à la perfection voulue, et le nombre total des miroirs qu'il travailla successivement dépasse quatre cents. La découverte de la planète Uranus ayant attiré sur lui l'attention de l'Europe, le roi Georges III l'installa à Slough et lui fournit les moyens de se livrer tout entier à ses travaux de prédilection. C'est alors qu'il entreprit la construction de son télescope monstre, dont le miroir eut une ouverture de 4 pieds 1 pouce (1m 22), et le tube (qui était en fer) un diamètre de 4 pieds 10 pouces. Il faut dire toutefois que, contrairement à l'opinion répandue, ce télescope n'a été que rarement employé : il n'a pu donner toute sa mesure sous le ciel brumeux de Slough, et le miroir ne tarda pas à se ternir par l'action de l'humidité nocturne. La plupart des travaux de William Herschel et de son fils, sir John Herschel, qui est mort en 1871, ont été exécutés avec des télescopes de 20 pieds. En 1839, sir John Herschel fit démonter le grand télescope, qui depuis bien longtemps était hors d'usage, et le tube fut couché sur trois piliers de pierre. Sir John eut la fantaisie de célébrer avec sa famille la fête de Noël dans l'intérieur du vaste tuyau; on y chanta une cantate qu'il avait lui-même écrite pour la circonstance.

Après le grand télescope de William Herschel vint le *Leviathan* du comte de Rosse, qui a des dimensions encore plus monstrueuses : 55 pieds (16m.6) de longueur et une ouverture de 6 pieds (1m.82). Le tube est de bois; il a un diamètre de 6 pieds 1/2 près de l'orifice, de 7 pieds 1/2 vers le milieu; le miroir pèse 3800 kilogrammes, le tube 6600 kilogrammes. Le poids total à mouvoir est donc de 10400 kilogrammes. Une pareille machine ne comportait plus le mode de montage qui était encore employé par Herschel, et qui permettait de diriger le télescope vers un point quelconque du ciel. On dut se contenter d'installer le monstre entre deux murs de pierre, en réduisant la course à une heure et demie de part et d'autre du méridien; mais le tube peut tourner autour d'un axe horizontal et explorer le ciel de l'horizon au zénith.

Ce télescope géant a coûté 300,000 francs. Il est installé à Birr-Castle, près Parsonstown (King's County, Irlande). Achevé en 1845, il fut inauguré par deux astronomes de grand mérite, le docteur Robinson et sir James South, qui furent transportés d'enthousiasme devant le beau spectacle qu'ils contemplaient les premiers. Le télescope de lord Rosse a permis, en effet, de sonder les abîmes du ciel jusqu'à des profondeurs vertigineuses; il a révélé, par exemple, dans les nébuleuses des détails de structure dont on ne se doutait pas. Il résolvait tant de nébuleuses qui étaient restées réfractaires aux moyens optiques employés par les deux Herschel, que l'on commença à supposer que les nébuleuses étaient toutes des amas d'étoiles que leur prodigieuse distance nous empêchait seule de décomposer en points lumineux. Il a fallu les révélations récentes de l'analyse spectrale pour remettre en honneur l'ancienne théorie, d'après laquelle il existe dans les espaces célestes des amas de matière cosmique informe, d'une extrême ténuité, qui se condensent et se conglomèrent peu à peu pour former ces sphères liquides incandescentes que nous nommons étoiles. — Après la mort de lord Rosse (1867), son fils a continué les travaux commencés par lui.

Il faut dire ici que, lorsqu'en 1826 le jeune lord Oxmantown (1) tourna son esprit vers l'astronomie pratique, il n'y avait pas de constructeur capable de lui fournir les miroirs désirés. William Herschel avait gardé le secret de l'alliage qu'il employait et des procédés par lesquels il travaillait ses miroirs. James Short, célèbre par son habileté dans la fabrication des grands miroirs, avait fait détruire avant sa mort tout son outillage et brûler ses papiers, pour rester sans rival. Il fallut au comte de Rosse vingt ans d'essais pour arriver a la construction du miroir de 6 pieds.

Imitant l'exemple donné par Herschell et lord Rosse, le fameux brasseur William Lassell a fabriqué de ses propres mains les magnifiques miroirs à l'aide desquels il a découvert des satellites de Neptune, de Saturne et d'Uranus. Le plus grand de ses télescopes, celui qui fut expédié à Malte en 1861, a 4 pieds d'ouverture et une longueur de 37 pieds. L'atmosphère impure d'un centre manufacturier comme Liverpool n'eût pas permis d'utiliser toute la puissance d'un appareil optique de ces dimensions; c'est pour cette raison que M. Lassell le transplanta sous le ciel limpide de la Méditerranée, où il a servi à la découverte d'un grand nombre de nébuleuses nouvelles d'un très-faible éclat.

Depuis 1869, l'observatoire de Melbourne, en Australie, possède également un télescope de dimensions colossales (2). L'instrument est un télescope de Cassegrain. Le tube et le miroir (qui a 4 pieds d'ouverture et 28 pieds de distance focale) pèsent ensemble plus de 8000 kilogrammes; cette immense machine est conduite par un mouvement d'horlogerie d'une très-grande précision, et les mouvements sont si faciles qu'il suffit d'une minute et un quart pour diriger l'instrument vers un point donné du ciel. Ce télescope a été construit par M. Th. Grubb, à Dublin, sous les auspices d'une commission nommée par la Société royale de Londres et composée des plus grandes autorités en matière de télescopes, car elle comprenait lord Rosse, le général Sabine, lord Wrottesley, sir David Brewster, sir John Herschel, MM. Lubbock, Peacok, Adams, sir G.-B. Airy, MM. Cooper, Lassell, Nasmyth, Phillips et le docteur Robinson. Réclamé depuis 1854 par le conseil de la Société royale, commencé en 1865 sous la direction de lord Rosse, de M. Warren de la Rue et du docteur Robinson, il était terminé vers la fin de 1867. L'examen que l'on fit subir aux miroirs et au mécanisme de l'instrument ayant été de tous points satisfaisant, il fut embarqué pour l'Australie au mois de juillet 1868, avec un miroir de rechange et une machine à polir. Un élève de M. Warren de la Rue, M. Albert Le Sueur, qui avait déjà assisté et coopéré au travail des grands miroirs, accompagnait l'instrument, qu'il était chargé d'établir et d'utiliser.

Malheureusement on avait, sur les conseils de M. Lassell, recouvert les miroirs d'une couche de gomme-laque pour les garantir de l'humidité pendant la traversée, et quand ce vernis eut été enlevé à Melbourne, on trouva la surface des miroirs rayée de stries; en outre, l'eau de mer, ou bien l'acide chlorhydrique employé pour la soudure du couvercle, avait filtré dans la boîte qui contenait l'un des miroirs et y avait fait deux larges taches. M. Grubb, dans une réponse aux rapports imprimés à Melbourne, soutient d'ailleurs qu'on s'y est mal pris pour enlever le vernis, et qu'en usant des précautions nécessaires il eût été facile de faire reparaître la surface des miroirs intacte et aussi belle qu'avant le vernissage. Quoi qu'il en soit, M. Le Sueur dut se résoudre à repolir l'un des deux miroirs, et il paraît que l'opération a bien réussi.

Jusqu'à présent, malgré l'impatience des habitants de Melbourne, on n'a pas encore réussi à tirer de ce télescope géant tout le parti qu'on s'était promis d'en tirer. C'est que les instruments de ce genre sont d'autant plus délicats que les dimensions en sont plus considérables; ils exigent une longue pratique avant d'être employés avec fruit. M. Le Sueur, après avoir fait quelques observations avec le grand télescope, donna sa démission, et fut remplacé par M. E.-G. Mac-George, qui à son tour quitta l'observatoire en 1872. M. Ellery, le savant

(1) C'est le nom que porte, jusqu'à la mort du père, l'héritier du nom des comtes de Rosse.

(2) *Description of the Great Melbourne Telescope*, by T.-R. Robinson et T. Grubb. Londres, 1869. — *Correspondence concerning the Great Melbourne Telescope*, 1852-1870, Londres, 1871. — *Reply to the reports*, by Thomas Grubb, etc.

directeur de l'observatoire de Melbourne, étudie maintenant les belles méthodes de Léon Foucault, afin de les appliquer au polissage de ses miroirs.

En Angleterre, on le voit, les astronomes les plus expérimentés donnent toujours la préférence aux miroirs métalliques sur les miroirs de verre argenté. Pourtant le pouvoir réflecteur des miroirs argentés est très-supérieur à celui des miroirs de cuivre. D'après les expériences de M. Jamin sur la réflexion métallique, on peut admettre que le métal des miroirs renvoie en moyenne les 0.64 de la lumière incidente, l'incidence étant perpendiculaire; il s'ensuit que la réflexion sur les deux miroirs d'un télescope ordinaire réduit la lumière de l'astre aux 0.40 de l'intensité primitive. Or, d'après M. Wolf, un miroir en verre argenté réfléchit les 0.92 de la lumière incidente; un télescope de Foucault utilise donc les 0.80 de la lumière qu'il reçoit, c'est-à-dire le double de ce qui est utilisé par un miroir de métal (1). En outre les miroirs de verre sont moins lourds, et il est facile de les argenter à nouveau lorsqu'ils se sont ternis; cette opération est sans aucun doute moins difficile que le polissage d'un miroir métallique, On comprend, dès lors, pourquoi en France on préfère les miroirs du système de Foucault, qui nous semblent représenter un progrès véritable.

Le grand télescope de Marseille a un miroir de $0^m.80$ d'ouverture avec $4^m.80$ de foyer. Il est monté équatorialement, et mû par un mouvement d'horlogerie à régulateur de Foucault.

Le télescope qui vient d'être installé à l'Observatoire national a un miroir de $1^m.20$ d'ouverture et de 7 mètres de foyer, construit par M. A. Martin d'après les méthodes de Léon Foucault. Comme le télescope de Marseille, cet admirable instrument a été monté par M. Eichens, et le tube peut être dirigé avec la plus grande facilité vers une région quelconque du ciel. L'instrument entier revient à environ 200,000 francs. La construction était commencée depuis six ans, mais elle fut interrompue par la révocation de M. Le Verrier et par les événements de 1870.

Toutefois l'avenir est-il aux télescopes, aux instruments réflecteurs? On en peut douter en comparant les résultats fournis par les grands télescopes et par les grandes lunettes. Les *réfracteurs* munis de grands objectifs semblent décidément, à ouverture égale, l'emporter de beaucoup sur les réflecteurs, malgré la perte de lumière qu'entraînent le passage par les lentilles et la réflexion à la surface de l'objectif. Herschel, lord Rosse, M. Lassell, ont préféré les miroirs à cause de la difficulté que présentait la fabrication des grands objectifs; mais depuis quelque temps les opticiens anglais et américains abordent sans hésiter la taille de verres de dimensions colossales.

Dans la plupart des observatoires américains, on rencontre aujourd'hui des réfracteurs d'une puissance qui en Europe passe pour exceptionnelle. Un astronome autrichien très-compétent, M. E. Weiss, de l'Observatoire de Vienne, a publié récemment un rapport sur l'*État de l'astronomie pratique aux États-Unis*, où l'on trouve à ce sujet des détails fort curieux (2). « Un six-pouces, dit M. Weiss, paraît aux Américains bon pour regarder le soleil; un neuf-pouces suffit tout juste pour les besoins de l'enseignement; les observatoires ne veulent plus que des réfracteurs d'au moins 11 pouces. »

Quand Fraunhofer réalisait ses excellents réfracteurs et ses héliomètres de 9 pouces, c'était le *nec plus ultra* des grands objectifs. Le célèbre héliomètre de Kœnigsberg, dont Bessel était si fier, n'a qu'une ouverture de 6 pouces! Il est vrai qu'il montre les étoiles de sixième grandeur en plein jour. Le réfracteur de Dorpat, qui faisait l'orgueil de William Struve avant la création de l'observatoire de Poulkova, dont il fut le premier directeur, n'a que 9 pouces ($0^m.24$); le réfracteur de Copenhague, avec lequel M. d'Arrest exécute sa révision des nébuleuses, a 11 pouces, ou, d'après M. André, $0^m.28$ (3). A l'Observatoire de Paris, l'équatorial de la tour de l'ouest a 12 pouces d'ouverture ($0^m.32$). La grande lunette de Poulkova, celles

---

(1) L'alliage employé par M. Grubb pour les miroirs de Melbourne est le même dont s'est servi lord Rosse (4 parties de cuivre et 1 d'étain).

(2) *Vierteljahrsschrift der astr. Ges.* 1874.

(3) Malheureusement les astronomes n'ont pas encore renoncé à exprimer l'ouverture des objectifs en pouces, et comme en Angleterre et en Amérique on entend le pouce anglais (25 centimètres), en Allemagne le pouce français (27 centimètres) etc., il est souvent difficile de convertir ces indications en mesures métriques.

de Rome et de Palerme, ont 14 pouces ($0^m.38$). En Amérique, on a dépassé 18 pouces en 1862, et nous allons voir qu'on ne s'est point arrêté là.

Lorsqu'on apprit en 1862 qu'un opticien de Cambridge (Massachussets), Alvan Clark, venait de monter un équatorial de 23 pieds, muni d'un objectif de 18 pouces $^1/_2$, l'étonnement fut grand dans les ateliers d'Europe. Alvan Clark, qui est aujourd'hui un vieillard de soixante-douze ans, avait été d'abord peintre de son état; à quarante ans, il s'était pris d'une belle passion pour l'optique, et en peu de temps il était arrivé à dépasser tous ses contemporains (1). Un des premiers exploits de son dix-huit pouces fut la découverte du compagnon de Sirius, — de ce satellite soupçonné par Bessel, qui produit les inégalités périodiques du mouvement propre de Sirius, et dont l'orbite avait été calculée par M. Peters avant que nul œil humain ne l'eût aperçu. M. Bond, qui avait mis à l'épreuve le réfracteur d'Alvan Clark, voulut l'acquérir pour l'observatoire de Cambridge au moyen d'une souscription publique; mais avant qu'elle ne fût couverte, un riche citoyen de Chicago, M. J.-Y. Scammon, paya le prix de la lunette et en fit présent à l'observatoire de cette ville (*Dearborn Observatory*). L'incendie qui a dévoré une partie de Chicago le 8 octobre 1871 a fait cesser pour quelque temps les subsides que l'établissement recevait de la ville, et a ainsi amené une interruption des travaux. Le même incendie a retardé l'érection de l'observatoire dont un riche entrepreneur de bâtisses, L.-J. M'Cormick, voulait doter la Virginia-University, et dont la construction devait enfin commencer en 1873, époque de la visite de M. Weiss. L'honorable M'Cormick était en pourparlers avec Alvan Clark pour la taille d'un objectif exceptionnel qui devait orner l'équatorial de cet observatoire.

Clark avait ouvert la voie; d'autres l'y suivirent. En 1868, MM. Cooke et fils, célèbres constructeurs d'York, achevèrent un équatorial de 25 pouces d'ouverture pour le compte de M. Newall, propriétaire de la vaste usine de câbles sous-marins de Gateshead, près New-castle. Cet instrument, dont le pouvoir optique et la définition ont étonné M. Otto Struve dans une visite où il était accompagné de M. Weiss, était d'abord destiné à l'île de Madère. Un astronome de mérite, M. A. Marth, qui avait assisté M. Lassell pendant son séjour à Malte, fut invité à se familiariser avec l'instrument, qu'il devait accompagner à Madère. Malheureusement il paraît qu'on est revenu sur ces projets, et que la lunette reste provisoirement en Angleterre.

Stimulé à son tour par le succès de MM. Cooke, M. Alvan Clark résolut d'aller encore plus loin qu'eux. Il entreprit la taille d'un objectif de 26 pouces d'ouverture et de 33 pieds de foyer pour l'observatoire naval de Washington. L'objectif était terminé, et on commençait à monter le gigantesque équatorial qui devait le recevoir, quand M. Weiss arrivait à Boston en 1873. Clark avait demandé 20,000 dollars (100,000 francs) pour la taille de l'objectif (2) et autant pour le montage; c'est qu'il n'était pas sûr d'arriver sans beaucoup d'essais et de tâtonnements. Depuis lors il a commencé un second objectif de même dimension, destiné à l'observatoire de Virginia-University, et commandé par M. M'Cormick. Il est probable que cette fois il a pu stipuler un prix moins élevé.

On voit que la taille d'objectifs dont l'ouverture dépasse 25 pouces (62 centimètres) n'a plus rien qui effraie les opticiens. La maison Th. Grubb, de Dublin, qui a déjà livré deux quinze-pouces, offre de livrer sur commande des objectifs de 30 pouces d'ouverture. C'est la dimension de l'objectif qui appartiendra peut-être dans un avenir peu éloigné à l'Observatoire de Paris. On sait, en effet, que l'Observatoire possède un disque de flint et un disque de crown, achetés de MM. Chance, et dont les dimensions sont suffisantes pour faire un objectif de 75 centimètres (près de 30 pouces). En 1868, la Chambre a voté un crédit de 400,000 francs pour la construction de la lunette qui doit être munie de cet objectif monstre, et pour celle du télescope de $1^m.20$ d'ouverture qui vient d'être installé. La moitié de cette somme a été dépensée pour le télescope; il reste donc 200,000 francs pour la lunette.

Dans son étude sur le télescope de Melbourne, le docteur Robinson examine, du point de

---

(1) Ses deux fils Alvan et John travaillent à ses côtés, et, un jour, continueront dignement la tradition paternelle.

(2) Le verre avait été fourni par la maison Chance, de Birmingham.

vue théorique, la valeur relative des télescopes et des réfracteurs. En adoptant pour le pouvoir réflecteur du métal des miroirs le nombre 0.64, il trouve qu'un télescope utilise les 0.40 de la lumière incidente. La réflexion aux surfaces d'un objectif achromatique fait perdre les 0.19 de la lumière incidente, dont l'intensité se trouve ainsi réduite à 0.81, abstraction faite de l'absorption exercée par le verre. En supposant la matière de l'objectif parfaitement transparente, une lunette laisserait donc, à ouverture égale, arriver à l'œil une quantité de lumière double de celle utilisée par un télescope newtonien; il s'ensuit qu'au point de vue de la quantité de lumière utilisée, une lunette d'une ouverture égale à 1 équivaut à un télescope dont l'ouverture est égale à 1.42 (les quantités de lumière reçues étant proportionnelles au carré de l'ouverture), soit un trente-quatre pouces à un télescope de 4 pieds. Mais l'absorption des verres modifie ce rapport d'équivalence.

Voici quelques-uns des résultats des déterminations entreprises par M. Robinson à l'aide d'un photomètre de Zœllner :

	Intensité de la lumière transmise.
Objectif de 2.75 pouces de Dollond	0.55
— de 3.80 — de Tulley	0.60
— de 3.25 — de Tulley (verre français)	0.66
— de 6.50 — de Cauchoix	0.68
— de 3.2 — de Fraunhofer	0.74
— de 5.5 — de Cooke (verre de MM. Chance).	0.79
— de 5.0 — de Grubb (verre de MM. Chance).	0.87
— de 12.0 — de Grubb (verre de MM. Chance).	0.84

Ces résultats montrent que, depuis Dollond, la fabrication des verres d'optique a fait de grands progrès.

La moyenne de ces nombres, en attribuant au premier le poids $\frac{1}{2}$, serait 0.73; le rapport des quantités de lumière utilisées par un réfracteur et un télescope de même ouverture serait donc $\frac{0.73}{0.40}$, et la racine carrée de ce rapport, 1.35, représenterait le rapport d'équivalence des ouvertures; une lunette de 35p.4 ou d'environ 3 pieds d'ouverture serait comparable à un réflecteur de 4 pieds.

En admettant que les télescopes à miroirs de verre argenté réfléchissent les 0.80 de la lumière incidente, c'est-à-dire deux fois plus que les télescopes à miroirs métalliques, un télescope à miroir de verre argenté serait même supérieur à un réfracteur de même ouverture (1).

Le rapport théorique établi par M. Robinson entre les ouvertures équivalentes d'un télescope et d'un réfracteur n'est pourtant pas conforme aux résultats de l'expérience, qui est tout à fait en faveur des réfracteurs. En effet, comme l'a fait remarquer M. Winnecke, pour l'observation des petites étoiles, le réfracteur de Dorpat rivalise facilement avec les réflecteurs d'Herschel, de 20 pieds, qui ont une ouverture presque double (18 pouces), et la grande lunette de Poulkova avec le télescope de M. Lassell, qui a une ouverture triple. Enfin, les observations de nébuleuses de M. d'Arrest prouveraient que le 11 pouces de Copenhague est très-supérieur aux télescopes de 20 pieds d'Herschel, et qu'il égale presque le grand télescope de lord Rosse.

Ce désaccord entre les indications de la théorie et les résultats fournis par la pratique vient probablement de ce qu'on n'a pas tenu compte de l'altération rapide des miroirs. En effet, les deux Herschel, lord Rosse, M. Lassell, ont dû à chaque instant repolir leurs miroirs, tandis qu'un bon objectif peut servir presque indéfiniment.

Enfin, il faut bien convenir que la quantité de lumière utilisée n'est pas la seule condition d'où dépend la puissance des lunettes et des télescopes : la taille des verres et la forme don-

(1) Dans une publication récente, où l'on adopte le chiffre 0.80 pour la quantité de lumière utilisée par les télescopes du système Foucault, il est dit qu'un miroir en verre argenté, d'une ouverture de $0^m.98$, donnerait la même quantité de lumière que le télescope de Melbourne, dont l'ouverture est $1^m.22$. Mais ce rapport d'équivalence supposerait un pouvoir réflecteur égal à 0.63, au lieu de 0.80.

née aux miroirs doit avoir une influence tout aussi grande, et qui ne peut être déterminée que par l'expérience.

Voici une liste des principaux télescopes et réfracteurs actuellement en usage dans les Observatoires publics ou privés. Les dimensions sont indiquées en mesures anciennes, qu'il n'est pas toujours facile de convertir en mesures métriques, parce que les auteurs qui parlent de ces instruments oublient généralement de dire s'il s'agit de pouces français ou anglais.

TÉLESCOPES.

Appartenant à	Construit par	Miroir.	Longueur.
Lord Rosse	Rosse	6 pieds	55 pieds.
W. Lassell	Lassell	4 —	37 —
Observatoire de Melbourne	Grubb	4 —	28 —
— de Paris	Martin, Eichens	4 — ($1^m.20$)	7 mètres.
— de Marseille	Foucault, Eichens.	$2^{pieds}.7$ ($0^m.80$)	$4^m.80$

RÉFRACTEURS.

Appartenant à	Construit par	Objectif.	Longueur.
Observatoire de Washington	Clark	26 pouces ($0^m.66$).	33 pieds.
Virginia-University	Clark	26 —	....
Observatoire de Gateshead	Cooke	25 —	29 pieds.
— de Chicago	Clark	18 1/2 — ($0^m.47$).	23 — (7 mètres).
— de Cambridge (Amérique).	Merz	15 — ($0^m.38$).	23 — ($6^m.9$).
— de Poulkova	Merz	15 — ($0^m.38$).	23 — ($6^m.9$).
— de Dun Echt	Grubb	15 — ($0^m.38$).	15 — ($4^m.6$).
— de Clinton	Spencer	13 1/2 — ($0^m.34$).	....
— d'Albany	Fitz	13 — ($0^m.33$).	15 pieds ($4^m.6$).
— d'Ann-Arbor	Fitz	12 1/2 — ($0^m.32$).	17 —
— de Paris	Secretan, Eichens.	12 — ($0^m.32$).	15 — (5 mètres).
— de Greenwich	....	12 1/2 — ($0^m.32$).	18 — ($5^m.6$).
— de Cambridge (Angleterre).	Cauchoix	12 —	20 —
— de Dublin	Cauchoix	12 —	....
— d'Oxford	Cauchoix	12 — ($0^m.31$).	....
— de Bothkamp (près Kiel).	Schrœder	11 — ($0^m.29$).	16 pieds ($4^m.9$).
— de Munich	Merz	11 — ($0^m.28$).	16 — ($4^m.9$).
— de Copenhague	Merz	11 — ($0^m.28$).	16 — ($4^m.9$).
— de Madrid	Merz	10 1/2 — ($0^m.27$).	....
— de Moscou	Merz	10 1/2 — ($0^m.27$).	16 pieds.
— de Marseille	Eichens	10 — ($0^m.25$).	9 — (3 mètres).
— de Leyton (Londres)	....	10 — ($0^m.25$).	12 —
— de Dorpat	Fraunhofer	9 1/2 — ($0^m.24$).	14 pieds ($4^m.4$).
— de Berlin	Merz	9 1/2 — ($0^m.24$).	14 — ($4^m.4$).
— de Washington	Merz	9 1/2 — ($0^m.24$).	14 — ($4^m.4$).
— de Rome	Merz	9 1/2 —	14 —
— de Palerme	Merz	9 1/2 —	14 —

Le matériel de l'Observatoire de Paris doit, paraît-il, subir une refonte générale. C'est vers 1836, sous la direction d'Arago, que furent construits les célèbres instruments de Gambey (cercle mural et lunette méridienne), qui, après de longs services, laissent aujourd'hui trop à désirer sous le rapport optique, et présentent en outre le grave inconvénient d'exiger deux observateurs pour obtenir la position d'un même astre. L'Observatoire devra à la libéralité de M. Bischoffsheim un instrument de précision susceptible de réversion et d'une grande puissance optique, dont la construction, confiée à M. Eichens, avance rapidement, et qui remplacera avec avantage ces anciens instruments. Il sera installé dans la partie sud-est de la terrasse. Déja M. Le Verrier avait fait construire, pour les observations de zones et pour les petites planètes, le grand cercle méridien de 9 pouces, qui, depuis 1867, fonctionnait à côté des instruments de Gambey.

En outre, de 1854 à 1869, ont été établis les équatoriaux de 8 et de 9 pouces du jardin et

l'équatorial de 11 pouces de la tour de l'ouest. Ce dernier a besoin d'une retouche, et l'on a résolu de le munir d'un objectif de 12 pouces, que M. Martin doit livrer à la fin d'octobre. Une grande lunette de 14 pouces, acquise par Arago, et qui devait être abritée sous la coupole est, n'a jamais pu être employée par suite des défauts de l'objectif et de la coupole. M. Cornu a cependant réussi à en faire usage pour la mesure de la vitesse de la lumière entre Paris et Montlhéry. Il a ensuite imaginé d'achromatiser chimiquement l'objectif en écartant l'un de l'autre les deux verres, flint et crown, et de transformer l'ensemble de l'instrument en un puissant appareil de photographie céleste ; en même temps, on a restauré la coupole, et M. Brunner s'occupe d'y établir la lunette ainsi réhabilitée. Le grand télescope est installé dans le jardin, et les 200,000 francs qui restent disponibles sur les fonds votés par l'Assemblée nationale seront employés à la construction de la grande lunette pour laquelle on possède déjà les disques de verre qui fourniront l'objectif. On espère qu'elle sera terminée dans trois ans. Aucun Observatoire ne pourra alors se comparer à l'Observatoire de Paris sous le rapport des grands instruments.

SUR LA THÉORIE DES FLAMMES ÉCLAIRANTES.

Par M. Charles Heumann,

Professeur libre de chimie à l'École polytechnique de Darmstadt.

Nous ne possédons pas encore de théorie complète et générale de la flamme pouvant expliquer d'une manière satisfaisante toutes les particularités qui se rattachent à ce phénomène lumineux.

Les idées sur la combustion émises par Davy répondaient parfaitement jusqu'à présent à tout ce que nous faisait connaître l'expérience ; mais, depuis quelque temps, une série de travaux est venue nous révéler des faits nouveaux qu'il est difficile de mettre d'accord avec les théories de Davy. Celles-ci ont donc dû être modifiées ou remplacées.

Dans les expériences ayant pour but de rechercher la cause de la combustion lumineuse, on suit ordinairement des méthodes qui reposent sur la destruction de la lumière projetée par la flamme, sur la suppression de son pouvoir éclairant. Ce moyen, en apparence détourné, offre, en réalité, de grands avantages ; mais son principal inconvénient n'a pas encore été suffisamment observé jusqu'à présent. Cet inconvénient consiste, sans contredit, dans une manipulation compliquée et dans l'emploi simultané d'agents de nature différente, dont les effets, dans la réduction de la flamme, s'exercent en partie dans le même sens et en partie en sens opposé.

C'est faute d'avoir pu tenir compte de cette circonstance que les travaux entrepris dans le but d'éclaircir ce sujet ont abouti à des résultats contradictoires ; et c'est pourquoi, depuis que les idées de Davy ont été abandonnées, une théorie générale de la flamme nous fait encore défaut.

W. Stein avait été conduit à admettre que l'obscurcissement d'une flamme par un gaz inerte, tel que l'azote, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, etc., n'est que la conséquence de la raréfaction, par suite de laquelle l'oxygène de l'air extérieur afflue dans la flamme et change tout le carbone en acide carbonique.

R. Blochmann avait affirmé également que, dans une flamme obscurcie par des gaz indifférents, une quantité relativement moindre d'éléments combustibles arrive en contact avec l'oxygène de l'air. Dans le bec de Bunsen, l'oxygène attiré opérerait la décomposition du gaz d'éclairage dans la zône intérieure de la flamme ; il se formerait de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, deux gaz qui, même dans des circonstances ordinaires, brûlent avec une flamme non éclairante.

L'hypothèse de Frankland attribue, comme on sait, à la *densité* des gaz de la flamme une influence considérable sur son pouvoir éclairant.

Contrairement à toutes ces opinions, Wibel a montré qu'une flamme obscurcie par l'air ou par un gaz inerte peut redevenir lumineuse si l'on chauffe à l'incandescence le bec du brû-

leur. Ici, par suite de l'élévation de la température, la raréfaction des gaz de la flamme doit être plus grande, et cependant la flamme brûle avec éclat.

Cette expérience, pour qu'on soit autorisé à en déduire des conséquences importantes, a, avant tout, besoin d'être vérifiée. Longtemps avant, Barantin avait déjà observé que la quantité de gaz d'éclairage qui s'écoule du bec d'un brûleur, pendant un temps donné, est très-différente, suivant que le gaz est allumé ou non. Blochmann a montré, d'un autre côté, que si, dans une lampe, la consommation de gaz est moindre de 26.33... pour 100, cela tient uniquement à ce que le gaz augmente de volume en traversant le bouton échauffé de l'appareil.

On ne saurait admettre que le passage à travers un long tuyau incandescent n'ait aucune influence sur la quantité de gaz consommé et, par suite, sur celle de l'air ou du gaz inerte absorbé; et on ne saurait davantage affirmer *à priori* que le rapport entre l'air et le gaz écoulés soit le même dans un tuyau froid que dans un tuyau incandescent.

Si l'on chauffe, non pas le bec du brûleur, mais le tuyau par lequel le gaz inerte pénètre dans l'ouverture de l'appareil de Bunsen destiné à l'entrée de l'air, la flamme, qui était bleue, devient également lumineuse — surtout si le bec métallique, qui a l'inconvénient de disperser trop rapidement la chaleur, a été remplacé par un tube de verre à paroi mince (une éprouvette sans fond, par exemple).

Pour expliquer l'effet de cette expérience, on pourrait dire qu'en montant dans le tube de platine incandescent le gaz absorbe le même volume d'air que si le tube était froid, mais que la masse de cet air est, dans ce cas, beaucoup plus faible; que, par suite, l'oxygène introduit ne pouvait être suffisant pour détruire la lumière de la flamme en brûlant la totalité du charbon.

Pour écarter ces objections, et pour que la réapparition de l'éclat de la flamme éteinte par un gaz inerte pût être attribuée à la chaleur seule, il a fallu exécuter l'expérience d'une manière différente.

Du gaz d'éclairage fut mélangé avec précaution, dans un gazomètre, avec une quantité d'acide carbonique telle que le mélange gazeux, allumé à l'extrémité d'un tube de platine de 10 centimètres de longueur, brûlait avec une flamme entièrement bleue. Lorsqu'on porta alors le tube de platine à l'incandescence, la clarté de la flamme augmenta rapidement et finit par égaler celle du gaz d'éclairage pur. Si l'on refroidit ensuite le tube, l'éclat de la flamme diminue et elle redevient bleue.

De cette manière, il est bien prouvé que la chaleur seule a rendu à la flamme son éclat, car cet effet ne pourrait ici, comme dans les expériences précédentes, être attribué à la diminution de l'air.

Il reste encore à vérifier que le mélange gazeux, dont la flamme est redevenue lumineuse par l'échauffement, n'a pas subi une modification telle qu'il continuerait ensuite à brûler avec une flamme éclairante alors même qu'en le refroidissant on lui retirerait l'excès de chaleur qui lui a été apporté. En d'autres termes, si la réapparition de l'éclat de la flamme est due à la chaleur seule et non à des transformations chimiques qu'elle a provoquées, le mélange gazeux, qui brûle avec clarté au bout du tube incandescent, ne doit plus donner qu'une flamme bleue, si, le jet ayant traversé le tube incandescent, on ne l'allume qu'après l'avoir refroidi.

Dans l'expérience faite dans ce but, un mélange gazeux à flamme bleue traversait un tube de platine incandescent et passait ensuite immédiatement dans un tube de laiton refroidi par un courant d'eau.

A quelque température que l'on portât le tube de platine, le mélange de gaz d'éclairage et d'acide carbonique, par exemple, ne devint pas lumineux tant que le tube de laiton restait froid.

Lorsqu'on retira ce tube et que l'on alluma le gaz au sortir du tube chauffé, une flamme éclairante jaillit de nouveau.

On peut exécuter cette expérience d'une manière plus simple, en faisant passer le mélange gazeux par un tube un peu long, de 15 centimètres par exemple (formé par une feuille de platine enroulée), au bout duquel on l'allumera. Si l'on chauffe ce tube près de son ouverture

libre, la flamme du gaz qui sort est brillante ; si, au contraire, on chauffe en un point plus reculé, c'est-à-dire plus éloigné de la flamme, celle-ci est sans clarté, parce que le gaz, avant de parvenir à la flamme, se refroidit au contact de la portion froide du tube.

Lorsque le mélange est formé de gaz d'éclairage et d'air, il arrive quelquefois, et Wibel a aussi mentionné ce fait, que, même refroidi, ce mélange brûle encore avec une flamme éclairante ; c'est que, l'oxygène étant présent, les éléments du gaz d'éclairage ont subi une décomposition partielle. C'est une question de proportions à observer entre le gaz et l'air, et aussi de chaleur à communiquer au tube de platine qui peut être porté à une température trop élevée.

Wibel, en faisant passer du gaz d'éclairage et de l'air par un tube de platine incandescent, trouva un dépôt notable de charbon ; dans mon expérience, au contraire, où l'air aspiré par le bec de Bunsen traversait seul des tubes échauffés, il ne se déposa, dans le tube de verre, ni suie ni goudron.

Dans l'expérience de Wibel, le dépôt avait donc pour cause un suréchauffement local du gaz dans le tube de platine. Ce qui montre que, pour le but qu'on se propose, il n'est pas besoin d'une température aussi élevée.

Wibel se fonde sur son expérience pour repousser les théories de Stein, de Frankland et de Blochmann, et pour retomber dans l'extrême contraire. Dans les expériences de Knapp aussi bien que dans le bec de Bunsen, l'obscurcissement de la flamme n'est pas dû, selon lui, à la raréfaction des gaz en combustion ; la lumière de la flamme disparaît par suite du refroidissement de sa partie centrale opéré par les gaz qui y affluent.

Ainsi énoncée d'une manière générale, cette hypothèse n'est d'abord pas applicable d'une manière absolue à l'obscurcissement par l'air dans le bec de Bunsen ; car il faudrait, d'après elle, que la flamme obscurcie fût moins chaude que la lumineuse, tandis que l'expérience nous montre tous les jours que, dans l'appareil de Bunsen, une flamme bleue a une température beaucoup plus élevée que la flamme éclairante. On ne peut présenter ici comme une objection l'oxygène de l'air qui pénètre, car, lorsqu'on échauffe le tube d'écoulement, les circonstances sont notablement modifiées sous ce rapport, et cependant la résurrection de la flamme a lieu.

On pourrait objecter avec plus de raison que la chaleur ajoutée par le tube que l'on chauffe ne sert qu'à remplacer celle qui est absorbée par l'entrée de l'air. Mais comme la flamme sans lumière est beaucoup plus froide que la lumineuse, il ne saurait évidemment être question ici du refroidissement de la matière éclairante.

Lorsque l'obscurcissement de la flamme se fait avec un gaz inerte dépourvu d'oxygène, la température de la flamme s'abaisse naturellement, car la chaleur qu'elle possède se répartit sur une plus grande quantité de gaz.

W. Stein détruisit la lumière d'une flamme de gaz en le mélangeant avec *de l'oxyde de carbone*, c'est-à-dire avec un gaz qui est lui-même combustible et dont la température de combustion se rapproche de celle du gaz d'éclairage. On peut produire le même effet *avec de l'hydrogène*, comme l'ont montré Blochmann et Wibel. Voilà donc des preuves suffisantes que le refroidissement n'est au moins pas la cause unique de l'obscurcissement d'une flamme, puisque cet effet est produit aussi par des gaz n'abaissent pas ou presque pas la température.

Dans tous ces cas, l'obscurcissement est donc une conséquence de la raréfaction et il ne reste qu'à faire reconnaître que la raréfaction est un agent important et qu'elle peut, par elle-même, détruire la flamme.

Ainsi donc, l'expérience de Wibel ne démontre nullement que le refroidissement n'est pas la seule cause de l'obscurcissement de la flamme, vu que celle-ci subit aussi en même temps un changement dans sa constitution, c'est-à-dire qu'elle se raréfie par suite de l'entrée des gaz inertes. Mais comme, d'un côté, quelques-uns parmi les observateurs que nous avons cités considèrent l'obscurcissement de la flamme comme l'effet de la raréfaction seule, tandis que, de l'autre côté, Wibel l'attribue exclusivement au refroidissement, il faut que la vérité se trouve en un point intermédiaire entre ces deux opinions opposées.

L'obscurcissement d'une flamme contenant du charbon, en outre de l'action réfrigérante,

dépend de la raréfaction des gaz de la flamme; il se forme ainsi un mélange gazeux qui, pour brûler avec éclat, a besoin d'être chauffé, de sorte qu'il lui faut une température plus élevée que celle de la flamme non raréfiée.

Cette manière de voir est démontrée péremptoirement par les propriétés de la flamme d'un mélange de gaz d'éclairage et d'oxygène, dans lesquelles Wibel cherche un appui pour sa théorie. Cette flamme, Wibel l'a remarqué, est très-difficile à obscurcir, et cela précisément parce qu'en présence de l'oxygène pur la température de la flamme est très-élevée. La chaleur intense développée par la combustion énergique et concentrée, en présence de l'oxygène pur, fait compensation et au refroidissement causé par l'entrée de l'oxygène froid, et à l'élévation de température dont le mélange gazeux a besoin *en plus* pour donner une flamme éclairante. C'est pourquoi l'obscurcissement est ici très-difficile; on ne finit par l'obtenir qu'au moyen d'un courant d'oxygène très-fort et par l'emploi d'une toile métallique.

On sait qu'on peut donner à une flamme un éclat considérable en y introduisant d'une manière convenable de l'oxygène: cet effet est dû également à ce qu'on produit ainsi une très-haute température sans raréfier la flamme par un gaz inerte, ce qui aurait nui à sa clarté.

Un fait en apparence contradictoire avec le précédent est qu'un jet mince de gaz d'éclairage allumé dans une atmosphère d'oxygène y brûle avec une flamme obscure; mais, ici, l'absence de clarté est due à l'oxydation énergique exercée par l'oxygène qui pénètre en si grande quantité dans la flamme que la zone périphérique obscure de celle-ci, qui, d'ordinaire, n'est presque pas visible, devient très-épaisse aux dépens de la couche lumineuse.

Le manque d'oxygène, l'insuffisance dans l'accès de l'air peut également obscurcir une flamme.

Une petite flamme de gaz d'éclairage est introduite dans un matras de la capacité d'un litre environ, rempli d'air, et dont le col est renversé en bas. Pendant quelque temps la flamme brûle avec éclat, mais bientôt elle bleuit, devient presque invisible et s'éteint.

Ici il est évident que l'oxygène diminuant de plus en plus, et une grande quantité de gaz impropres à la combustion (azote et produits gazeux) encombrant la flamme, sa température s'abaisse, et que c'est là ce qui amène l'extinction. — Il ne se forme pas de dépôt de suie dans cette expérience.

Le déséclairement par l'excès aussi bien que par l'insuffisance d'oxygène peut être démontré très-simplement de la manière suivante :

1° On remplit d'oxygène un ballon d'environ 1 litre, et l'orifice étant dirigé en bas, l'on y introduit une petite flamme de 4 à 5 centimètres de hauteur brûlant au haut d'un chalumeau. Immédiatement la flamme change d'aspect, la zone périphérique s'accroît en envahissant l'intérieur de la flamme, dont la partie lumineuse, presque complètement absorbée, est réduite à un très-petit point brillant.

2° Au bout de quelque temps, lorsque l'oxygène est suffisamment raréfié par les produits de la combustion, le point lumineux commence à s'agrandir et la flamme acquiert bientôt autant d'éclat que si elle brûlait dans l'air atmosphérique.

3° La raréfaction de l'oxygène par les produits de la combustion continuant et augmentant de plus en plus, la température de la flamme s'abaisse. L'abaissement de la température a pour conséquence la diminution de l'éclat de la flamme, et celle-ci devient bleue, puis presque invisible et enfin s'éteint.

Il est difficile d'imaginer des expériences d'éclairage où l'extinction de la flamme ne puisse être produit simultanément par plusieurs causes, et cependant il est essentiel de séparer les causes dont, jusqu'à présent, on n'a pas suffisamment remarqué les différences.

Le seul moyen d'avoir une idée claire du phénomène de la flamme c'est d'étudier séparément les causes qui concourent à la production de ce phénomène et de décomposer ainsi les circonstances complexes en les faits simples qui ont lieu simultanément.

Dans ce qui suit nous allons montrer que le *refroidissement seul* peut aussi éteindre une flamme et que le pouvoir éclairant peut être reproduit par de la chaleur extérieure; la démonstration qui en sera donnée ne pourra être affaiblie, ni par l'objection de la raréfaction, ni par celle de l'oxydation.

4° A l'extrémité d'un chalumeau on allume un jet de gaz de 1 à 2 centimètres et on le di-

rige obliquement sur une coupe de platine suspendue verticalement, en l'en approchant de manière que la flamme s'élargisse; on voit alors cette flamme devenir complétement bleue (Il ne se produit point de dépôt de suie). — Ici, on ne serait pas justifié d'attribuer au refroidissement ce moyen bien connu d'obscurcissement d'une flamme, car celle-ci, en s'élargissant, prend une forme beaucoup plus favorable à l'oxydation par l'air et à la raréfaction du gaz en combustion.

5° Si l'on chauffe ensuite, du côté opposé, la coupe de platine jusqu'à l'incandescence, au moyen d'un gros bec de Bunsen, dirigé horizontalement, la petite flamme devient de plus en plus lumineuse, à mesure que la température augmente, et finit par répandre la même lumière qu'avant. — Bien entendu, la surface métallique doit être maintenue très-propre et ne doit pas être touchée des doigts avant l'expérience, sans quoi la flamme aura une coloration de soude. — Par là, il est prouvé que l'*élévation de la température seule rend l'éclat à la flamme obscurcie par la surface métallique* (*la nature du métal est indifférente.*)

6° Lorsqu'on retire le bec de Bunsen, la flamme reste encore lumineuse pendant quelque temps, puis elle bleuit et s'obscurcit de plus en plus, à mesure que sa température s'abaisse. Dans l'expérience actuelle où l'obscurcissement est produit par le refroidissement, on ne pourra plus objecter l'aplatissement de la flamme, car la faible diminntion de volume dû au refroidissement n'aurait pu que produire l'effet contraire.

Il est donc établi que *le refroidissement seul peut aussi obscurcir une flamme.*

Dans ce qui précède, on a laissé dehors la question de savoir quels sont les phénomènes chimiques et physiques qui interviennent dans l'obscurcissement par refroidissement ou par raréfaction; on ne s'est pas occupé non plus de ce point de controverse, si la matière qui, par son incandescence, produit de la lumière, est formée par du charbon ou par des vapeurs condensées; mais pour ce qui est de la cause de l'obscurcissement, si elle réside dans le refroidissement ou dans la raréfaction, il me semble que la question est résolue, et *qu'il y a au moins trois causes* qui peuvent, chacune par elle seule, obscurcir une flamme.

Dans la plupart des cas, deux de ces causes ou toutes les trois agissent ensemble. Dans le bec de Bunsen, il est visible que le refroidissement, la raréfaction et l'oxydation interviennent à la fois, agissant tantôt dans la même direction, tantôt en sens opposé; de sorte que cette flamme est l'exemple le plus compliqué et le moins propre pour l'étude du phénomène.

Je résume maintenant brièvement les résultats des observations qui viennent d'être exposées.

L'obscurcissement peut être produit :

a. Par le refroidissement (Expériences 6 et 4).

b. Par la dilution avec un gaz inerte.

Le mélange gazeux n'est éclairant que si on donne à la flamme une température supérieure à celle qu'elle possédait avant la dilution. En considérant, de plus, que même l'oxyde de carbone, dont la chaleur de combustion est considérable, diminue le pouvoir éclairant, et que, d'un autre côté, la flamme du bec de Bunsen obscurcie par l'air est plus chaude que lorsqu'elle est lumineuse, on est obligé de conclure que l'obscurcissement, au moyen de gaz ajoutés, ne peut être produit par la seule fixation de chaleur qui a lieu dans beaucoup de cas, mais que la dilution de gaz éclairant doit être par elle-même une cause d'obscurcissement.

e. Par une destruction énergique (oxydation) *de la matière éclairante* (Exp. 1.)

RÉGÉNÉRATION DU POUVOIR ÉCLAIRANT.

Elle peut être obtenue :

a. Par l'apport de chaleur (Exp. 5.)

b. Par l'élévation de la température de la flamme, en chauffant, dans un tube de platine incandescent, le mélange gazeux ou le gaz inerte seul, avant de l'enflammer.

c. En raréfiant l'oxygène avec un gaz inerte (Exp. 2.)

(*Dingler's Polytechnisches Journal.*)

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION DE VIENNE.

Par M. E. Kopp (1).

Traduit et complété par M. Nœlting, préparateur de chimie technologique à l'École polytechnique de Zurich.

SECTION V (suite).

C. — Matières colorantes artificielles.

L'Exposition de Vienne, où les matières colorantes artificielles occupaient une place des plus importantes parmi les produits de l'industrie chimique, a permis de se rendre compte des progrès nombreux et importants réalisés dans ce domaine depuis l'Exposition de Paris en 1867. Presque partout les efforts pour éliminer les réactifs trop coûteux comme l'iode, ou trop dangereux comme l'acide arsénique et le phosphore, ont atteint leur but et ont été plus ou moins couronnés de succès.

On a introduit dans la fabrication des appareils nouveaux et intéressants, permettant de réaliser sur une grande échelle des réactions qu'on avait cru autrefois ne pouvoir appartenir qu'au domaine des laboratoires. Ne citons que les appareils digesteurs en fonte et en fonte émaillée, permettant d'opérer, à une pression de 30 ou 40 atmosphères, les appareils pour filtrer ou distiller à l'abri du contact de l'air et sous pression plus ou moins grande, ce qui permet d'y appliquer des dissolvants assez volatils et facilement inflammables.

Les produits sont maintenant, non-seulement à meilleur marché, mais plus beaux et plus purs; leurs applications se sont beaucoup étendues et souvent elles se sont simplifiées.

On en voyait la preuve dans les magnifiques expositions d'étoffes de soie, de laine et de coton teintes ou imprimées dans les nuances les plus belles et les plus variées.

Pour les soies, Lyon avait conservé son ancienne réputation, et personne sans doute n'oubliera l'impression produite par l'exposition collective de cette ville, où les Guinon, Marnas et Bonnet, les Renard, Villet et Bunaud et autres, offraient aux yeux éblouis les produits de leur si belle et si grandiose industrie.

Les matières colorantes étaient également exposées en magnifiques échantillons, la plupart pures et bien cristallisées; on y voyait aussi les matières premières servant à la fabrication, telles que l'aniline, les méthylanilines, les benzylanilines, le chlorure de benzyle, la diphénylamine, la méthyldiphénylamine, l'anthracène, l'anthraquinone, etc., et toutes à l'état de pureté parfaite. Nous traiterons successivement les quatre types de fabrication les plus importants, les couleurs dérivant de l'aniline, du phénol, de la naphtaline et de l'anthracène.

a. COULEURS D'ANILINE.

En 1867, la fuchsine, préparée exclusivement au moyen de l'acide arsénique, était le point de départ pour toutes les couleurs, excepté le noir d'aniline et le nouveau violet de Paris, de MM. Poirrier et Lauth. Elle était donc fabriquée en quantités énormes, et énorme aussi était la consommation d'acide arsénique qui restait dans les résidus et dont le fabricant essayait de se débarrasser d'une façon ou d'une autre.

Bien qu'aujourd'hui les violets et les verts au méthyle, qui ne dérivent pas de la rosaniline, aient remplacé presque partout le violet d'Hofmann et le vert à l'iode, la fuchsine est encore fabriquée en quantités fort considérables. Au point de vue de la santé publique, les résidus arsénifères sont si dangereux et ont donné lieu à de si grands inconvénients que la police a

(1) Voir *Moniteur scientifique*, numéros de mars, avril, mai, juin, juillet, août et décembre 1874, et numéros de février, avril, mai, juin et octobre 1875.

été obligée de recourir à des mesures répressives sévères, et que, dans certains endroits, la fabrication de la fuchsine, par l'acide arsénique, a été complétement défendue. Aussi fait-on dans toutes les fabriques importantes des essais suivis pour trouver une méthode qui, sous le rapport du rendement et de la beauté du produit, puisse rivaliser avec la méthode à l'arsenic, sans en présenter les inconvénients.

On est donc revenu à quelques méthodes anciennes, et particulièrement on a repris la méthode de M. Coupier, qui consiste à faire réagir la nitrobenzine sur l'aniline commerciale en présence de l'acide chlorhydrique et du fer.

Il paraît que les inconvénients et les difficultés qui s'opposaient à l'introduction générale de ce procédé ont été surmontés par MM. Meister, Lucius et Brüning; car, depuis 1872, ils prépareraient toute leur fuchsine d'après un procédé analogue à celui de Coupier, sans acide arsénique.

En Angleterre, M. Nicholson a pris récemment un brevet pour la fabrication de la fuchsine, en faisant réagir un mélange d'acides chlorhydrique et nitrique sur de l'aniline en excès à une température de 180-200 degrés. D'après ce brevet, il emploie, sur 3 parties d'aniline, 1 partie d'acide chlorhydrique d'un poids spécifique de 1.16 et 1 partie d'acide nitrique d'environ 1.42. Comme l'aniline se combine aux acides, le rouge est ici le produit de la réaction du nitrate d'aniline sur le chlorhydrate. Dans l'une et l'autre de ces méthodes, on extrait la fuchsine cristallisée du produit brut d'après les procédés ordinaires.

Les résidus de fuchsine qu'on rejetait autrefois en masses énormes sont aujourd'hui exploités avec soin, dans beaucoup de fabriques, pour en retirer, à l'état le plus pur possible, les diverses couleurs rouges, jaunes et brunes, déjà autrefois connues à l'état impur. Naturellement elles ont reçu de nouveaux noms, et on les trouve maintenant dans le commerce sous les dénominations de *grenadine*, donnant sur soie, laine ou coton préparé au tannin, un beau grenat pur; — de *géorgine*, teignant les mêmes étoffes en jaune ou orange; — d'*orseilline* ou *grenat d'aniline;* — de *xanthine;* — de *brun de Vienne*, etc. Par des agents réducteurs, par exemple le zinc, on préparait le brun de Bismarck et le jaune de Giséla.

On trouve aussi dans le commerce, sous le nom de *brun de Bismarck*, un brun dérivant de l'action de l'acide nitreux sur la métaphénylène diamine. Une matière colorante bleue, l'induline, propre à remplacer l'indigo dans certaines de ses applications, serait obtenue en traitant ces résidus par l'acide sulfurique. La diméthylaniline, nécessaire à la fabrication du violet et du vert au méthyle, est préparée sur une très grande échelle par l'action du chlorhydrate d'aniline anhydre sur l'alcool méthylique pur.

Le mélange de chlorhydrate d'ammoniaque, d'aniline et d'esprit de bois n'est plus employé, parce que la pression dans le vase digesteur atteignait quelquefois jusqu'à 100 atmosphères. En prenant le mélange de 100 d'aniline avec 60 à 80 d'esprit de bois, la réaction a lieu à 200 degrés, et la pression dépasse rarement 30 atmosphères. La durée de l'opération est de quatre à cinq heures.

Le produit ainsi obtenu ne contient plus d'aniline, peu de monométhylaniline, qui donne un violet trop rougeâtre, beaucoup de diméthylaniline et une quantité considérable de chlorure de trimétylphénylammonium qui, par la distillation, se décompose en diméthylaniline et chlorure de méthyle.

En rectifiant le produit brut, on prend comme diméthylaniline tout ce qui passe entre 190 et 210 degrés.

Pour transformer la diméthylaniline en violet, on opère à peu près de la manière suivante :

On la mélange avec un sel de cuivre (le sulfate, le nitrate ou le chlorure), qu'on peut, si l'on veut, additionner d'une certaine quantité de chlorate de potasse. Pour activer l'oxydation, on triture ce produit avec du sable quartzeux pur, ne contenant pas de chaux; on l'étale en couches minces sur des assiettes en porcelaine ou en terre cuite (on peut aussi prendre des vases plats en fonte émaillée ou en cuivre), et on l'expose dans une étuve à étagères chauffée, entre 40 et 70 degrés, à une atmosphère humide, en remuant de temps à autre.

Le chlorure de cuivre agit le plus énergiquement de tous; si l'on a ajouté du chlorate de potasse, la température doit être maintenue aussi basse que possible et ne jamais dépasser 50 degrés.

Peu à peu la masse qui avait d'abord un aspect huileux, provenant de la diméthylaniline, prend une coloration de plus en plus foncée, brillante et à reflet métallique. L'opération finie, on lave le sable à deux ou trois reprises par l'eau tiède pour enlever les sels solubles. Par un traitement à l'ammoniaque étendue, on peut en extraire les composés du cuivre insolubles.

Pour séparer enfin la matière colorante du sable, on épuise la masse par l'alcool ou l'acide chlorhydrique bouillant. Dans le premier cas, on distille pour retirer l'alcool; dans le second, on sature par le carbonate de soude ou la soude caustique pour précipiter la matière colorante violette qu'on reçoit sur un filtre et qu'on lave bien avec de l'eau. Le précipité ou le résidu de la distillation de l'alcool est traité ensuite par l'acide chlorhydrique ou acétique pour l'amener à l'état d'un sel soluble dans l'eau.

Le violet, préparé de cette façon, a, malgré sa beauté et sa pureté, une nuance trop rougeâtre pour certaines applications; il ne tire pas assez sur le bleu.

Malgré bien des essais pour obtenir la nuance voulue en modifiant le procédé d'oxydation, on ne réussit point.

On l'obtenait, à la vérité, facilement en substituant 1 ou 2 atomes d'hydrogène dans le violet de méthyle par les radicaux alcooliques (méthyle ou éthyle), ce qui était très facile en employant les iodures correspondants; mais ce procédé était trop coûteux, l'iodure de méthyle valant, en 1872, plus de 100 francs le kilogramme.

MM. Lauth et Grimaux avaient étudié, en 1867, l'action du chlorure de benzyle sur la rosaniline, et ils avaient trouvé qu'on obtient ainsi un fort beau violet soluble dans l'alcool, mais insoluble dans l'eau.

Se basant sur cette expérience, M. Bardy, chimiste de la maison Poirrier, à Paris, eut l'idée de faire réagir le chlorure de benzyle sur le violet de méthylaniline, et obtint ainsi de beaux violets bleuâtres qui, non-seulement sont solubles dans l'eau, mais qui sont d'une pureté, d'un éclat et d'un brillant qui, jusqu'à présent, n'a pas été surpassé.

Ces violets au méthyle et benzyle, matières colorantes nouvelles, ont des nuances plus ou moins bleuâtres, selon la quantité de benzyle qu'ils contiennent. Ils possèdent la propriété très-estimée des teinturiers de se fixer sur les fibres animales en présence d'une certaine quantité d'acide sans rien perdre de leur brillant, ce qui est très-avantageux, surtout pour la teinture de la laine, car l'addition d'acide rend la laine bien plus moelleuse au toucher, tout en fixant la couleur d'une façon plus uniforme. Comme le prix du chlorure de benzyle n'est que d'environ 4 francs le kilogramme, il devint possible d'offrir les violets de benzyle au commerce à des prix relativement assez bas.

Après avoir ainsi éliminé l'iode de la fabrication du violet, on eut naturellement l'idée d'introduire le même perfectionnement dans la fabrication du vert, d'autant plus que le vert à l'iode en absorbe une quantité très-considérable. En effet, MM. A. W. Hofmann et Girard ont démontré que l'iode est une partie constituante du vert, et naturellement il est perdu complétement dans la teinture.

Le premier progrès était de préparer le vert par l'action de l'iodure de méthyle sur le violet de méthyle, et non plus sur la rosaniline, ce qui réalisait déjà une économie notable.

Après l'introduction du chlorure de benzyle dans la fabrication du violet, différents chimistes, surtout M. Ch. Lauth, firent des essais multipliés pour l'appliquer également à la fabrication du vert.

Par l'action du chlorure de benzyle sur l'aniline, on prépara la mono et la dibenzylaniline, et, d'une manière analogue, les benzyltoluidines.

En faisant réagir sur ces corps séparément, surtout sur la benzylaniline ou sur leurs mélanges, des substances oxydantes ou déshydrogénantes, telles que l'acide nitrique étendu, le chlorure de cuivre, etc., MM. Poirrier, Bardy et Lauth obtinrent avec formation simultanée d'aldéhyde benzoïque (véritable essence d'amandes amères) de beaux verts, nommés par eux *verts de Paris*. Mais comme ces corps n'étaient pas solubles dans l'eau et réclamaient pour la teinture des quantités d'alcool considérables, ce qui en rendait l'usage assez coûteux, ils ne pouvaient supporter la concurrence des autres verts d'aniline, et leur fabrication fut bientôt abandonnée.

Tout autre fut le succès de la découverte de M. Baubigny, chimiste de la maison Poirrier, découverte consistant à remplacer dans la transformation du violet en vert, l'iodure de méthyle, si coûteux, par le nitrate de méthyle, relativement assez bon marché et ne valant que 4 francs le kilogramme.

En effet, ce corps réagissant sur le violet de méthyle donne un rendement considérable en vert magnifique et soluble dans l'eau, tandis qu'avec la rosaniline il n'en fournit point ou très-peu.

Bien que ce ne soit nullement un corps inoffensif et que sa préparation et sa manipulation exigent de grandes précautions, la consommation du nitrate de méthyle est devenue en peu de temps fort considérable. Ainsi, dans l'établissement Poirrier, M. Morel a fabriqué sans aucun accident, de 1871 à 1873, plus de 20,000 kilogrammes de méthyle qui, tout entier, a été employé à la fabrication du vert.

Cependant il est nécessaire d'observer les plus grandes précautions; surtout ne doit-on jamais s'approcher avec de la lumière des ateliers où se fabrique ou se manipule le nitrate de méthyle. On se rappelle les terribles accidents arrivés il y a quelques années à Rübeland, au Hartz, et l'année dernière à Saint-Denis, chez M. Poirrier. Dans l'action du nitrate de méthyle sur le violet, celui-ci n'est jamais intégralement transformé en vert, et cependant la présence même de très-petites quantités de violet nuit considérablement à la pureté et à la beauté du vert. Pour séparer ces deux couleurs l'une de l'autre, on se sert d'un sel de zinc, en général du chlorure.

On verse dans le liquide contenant les deux matières colorantes la quantité convenable de chlorure de zinc, puis on sature peu à peu par un alcali, la soude caustique ou le carbonate de sodium. De l'oxyde de zinc et une laque insoluble de violet de méthyle et de zinc se précipitent. De temps à autre on fait des essais de teinture avec de petits échantillons de soie. Si la couleur n'est pas encore vert pur, on ajoute encore un peu d'alcali pour précipiter une nouvelle quantité de laque de zinc; on fait de nouveau un essai de teinture, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la soie devienne d'un vert pur. Le liquide qui contient le vert de méthyle est alors filtré ou décanté, puis évaporé à une douce chaleur. Lorsqu'il est suffisamment concentré, il abandonne par le refroidissement une cristallisation magnifique contenant un sel double de chlorure de zinc avec le chlorhydrate de la base colorante verte.

Ces cristaux forment de petites tables vertes à reflet doré d un éclat extraordinaire; ils se dissolvent très-facilement dans l'eau, donnant une solution d'une couleur vert bleuâtre.

Pour obtenir des nuances jaunâtres, on n'a qu'à ajouter au bain de teinture une quantité plus ou moins grande d'acide picrique.

Pour teindre la soie au vert de méthyle, on n'a besoin que d'un bain d'eau de savon étendu et tiède, dans lequel on dissout la matière colorante avec ou sans addition d'acide picrique.

Pour teindre la laine, on opère, d'après M. Charles Lauth, de la manière suivante : On trempe la laine dans un bain d'hyposulfite de soude qu'on acidule ensuite par de l'acide sulfurique étendu; le soufre qui y est contenu à l'état d'émulsion se précipite sur la fibre et lui donne la propriété d'attirer et de fixer la couleur. On obtient ainsi des nuances d'une grande intensité et d'une grande beauté, même à la lumière artificielle.

La réaction est exprimée par la formule :

$$S^2O^3Na^2 + SO^4H^2 = SO^4Na^2 + H^2O + S + SO^2.$$

Souvent on fait intervenir dans la réaction un sel de zinc.

Pour teindre le coton au vert de méthyle, il faut le mordancer auparavant au tannin ou à l'albumine. Certaines fabriques, craignant l'explosibilité du nitrate de méthyle, ont, paraît-il, réussi à le remplacer par le chlorure de méthyle en agissant sous pression.

Nous avons déjà mentionné plus haut que la diphénylamine seule ou mélangée avec la toluidine ou la ditolylamine peut produire, sous l'influence des agents oxydants ou déshydrogénants, en particulier du chlorure de carbone C^2Cl^6 ou CCl^4, des matières colorantes bleues. Malheureusement elles n'étaient solubles que dans l'alcool, et leur purification était si coûteuse et si difficile qu'elles n'ont jamais été beaucoup employées en teinture.

Sous le rapport du rendement, cette méthode laissait également à désirer, quand on

employait de la diphénylamine pure, et avec des mélanges de diphénylamine et de ditolylamine, les nuances n'étaient pas belles. Cela s'explique de la manière suivante : Le bleu ordinaire, la triphénylrosaniline, provenant de la phénylation de la fuchsine, a pour formule :

$$C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3N^3 \quad = \quad C^{38}H^{31}N^3;$$

3 molécules de diphénylamine sont égales à $C^{36}H^{33}N^3$; les 2 atomes de carbone manquant se forment aux dépens d'autres molécules de diphénylamine détruites dans le courant de l'oxydation. On eut alors l'idée de chercher ces deux atomes de carbone à une autre source, et on essaya les deux méthodes suivantes qui, toutes les deux, furent couronnées de succès.

Ou bien on introduisit dans la diphénylamine l'hydrogène de l'imide par un radical alcoolique, le méthyle ou l'éthyle (procédé de M. Bardy), ou on la chauffait avec une substance capable d'y fixer du carbone, ici l'acide oxalique et l'acide sulfurique (procédé de M. E. Kopp). Nous devons cependant faire remarquer que ce procédé avait déjà antérieurement été indiqué par M. Girard, mais n'avait jamais reçu d'application industrielle, jusqu'à ce que M. Kopp ait de nouveau attiré l'attention sur cette intéressante et importante réaction). Cette dernière méthode est tout à fait analogue à la formation de l'acide rosolique au moyen du phénol.

Pour préparer la méthyldiphénylamine, on chauffe du chlorhydrate de diphénylamine avec l'alcool méthylique, à une température de 250 à 300 degrés, en vase clos.

La méthyldiphénylamine pure est encore liquide à 0 degré; elle bout entre 310 et 315 degrés; l'acide nitrique lui communique une belle coloration pourpre, semblable au permanganate de potasse, tandis que la diphénylamine, dans les mêmes circonstance, devient bleue.

Par oxydation ou déshydrogénation, M. Bardy a obtenu avec la méthyldiphénylamine des matières colorantes bleues, violettes et brunes. Un bleu magnifique, préparé de cette manière, remarquable par sa pureté et son éclat, était exposé par M. Geigy, de Bâle.

Son chlorhydrate étant très-soluble dans l'alcool, bien plus que celui de la triphénylrosaniline ordinaire, il fournit dans l'impression des dessins d'une richesse de teinte incomparable. Traité par l'acide sulfurique concentré, il fournit divers acides sulfoconjugués, solubles dans l'eau, et teignant facilement et sans mordant la soie et la laine en bleu. Malheureusement, la nuance de ce bleu soluble est moins belle que celle du bleu soluble dans l'alcool, dont il dérive.

Une nouvelle matière colorante, dérivant de l'aniline, découverte dans la période 1869-1873, est la safranine. Cette belle couleur, fabriquée maintenant sur une assez grande échelle et beaucoup employée dans la teinture de la soie, est d'un rouge très-pur et très-brillant, tirant un peu sur l'écarlate. C'est un dérivé de la toluidine, et on la prépare en traitant l'aniline lourde, bouillant entre 197 et 203 degrés, par l'acide nitreux ou des nitrites. On obtient ainsi un mélange de corps azotiques qu'on oxyde au moyen de l'acide arsénique, du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, etc. Pour purifier la safranine brute, on met à profit sa solubilité dans les liquides alcalins étendus.

Aujourd'hui toutes les difficultés de cette préparation délicate ont été surmontées par les fabricants. On trouve la safranine à l'état de chlorhydrate sous forme de pâte ou en poudre cristalline. Les plus beaux produits sont fabriqués par MM. Lotz, Durand et Huguenin, Geigy à Bâle, et Poirrier à Paris.

Tous les sels de safranine montrent la réaction caractéristique suivante, qui permet de les distinguer facilement des sels de rosaniline : Si l'on ajoute de l'acide sulfurique à leurs solutions, la couleur rouge-brun de celles-ci passe successivement au violet, au bleu foncé, au vert foncé, et finalement au vert clair; une addition successive d'eau fait revenir les couleurs en sens inverse. La fuchsine, au contraire, devient jaune par l'acide sulfurique, et l'eau la fait repasser au rouge. Au nombre des couleurs d'aniline, nous citerons encore les suivantes : la phosphine (sans doute un sel de chrysaniline ou de chrysotoluidine assez pur), qui teint en orange fort beau; l'orange palatin, le brun prunine, l'induline, le bleu de Coupier. Ce dernier, préparé sans doute avec les résidus de la fabrication du bleu, a trouvé un emploi assez étendu dans la teinture de la laine en remplacement de l'indigo.

MM. E. Kopp et Rob. Gnehm ont préparé une magnifique matière colorante orange, la hexanitrodiphénylamine, par l'action de l'acide nitrique concentré sur la méthyldiphénylamine, et mieux encore sur la diphénylamine. La hexanitrodiphénylamine forme de très-beaux sels cristallisés, solubles dans l'eau, l'ammoniaque et la baryte. Les combinaisons sodiques et potassiques sont également très-solubles dans l'eau, et tous ces sels teignent la soie et la laine en nuances orangées rougeâtres, très-brillantes et jouissant d'un certain dichroïsme. La préparation et les applications de cette belle matière colorante sont malheureusement rendues très-difficiles par suite de la violente action toxique vésicante qu'ont ressentie les ouvriers qui manipulaient ces nouveaux produits.

b. COULEURS DE NAPHTALINE.

La naphtaline et ses dérivés sont susceptibles de fournir beaucoup de matières colorantes, mais peu d'entre elles ont réussi à s'introduire d'une façon durable dans l'industrie; ce sont le brun, le violet, le grenat de naphtylamine de Courtois, le jaune de Martius, le rose de naphtaline ou de Magdala. Le jaune de Martius (nommé aussi *jaune de naphtylamine de Manchester*, et quelquefois improprement *jaune d'aniline*) peut être préparé de différentes manières. Ou bien, d'après M. Martius, par l'action de l'acide nitrique sur l'azodinaphtyldiamine, produit de la réaction du nitrite de potasse de soude ou de chaux sur le chlorhydrade de naphtylamine, ou, d'après M. Ballo, par l'action directe de l'acide nitrique sur la naphtylamine, ou enfin, d'après MM. Darmstædter et Wichelhaus, en nitrant le naphtol préparé au moyen de l'acide naphtylsulfureux ou sulfonaphtalique. Le jaune de Martius est un des jaunes les plus beaux et des plus solides que nous ayons; il teint sans mordant la soie et la laine en toutes nuances depuis le jaune citron le plus clair jusqu'au jaune doré. Son emploi principal est dans la teinture de la laine et du maroquin, ainsi que dans l'impression de la laine et des tapis.

Le beau rose, dit *de Magdala* ou *de naphtaline*, fabriqué et exposé à Vienne par MM. Durand et Huguenin, à Bâle, est le produit de la réaction de l'azodinaphtyldiamine déjà mentionnée sur la naphtylamine.

$$\underbrace{C^{20}H^{15}N^{3}}_{\text{Azodinaphtyl-diamine.}} + \underbrace{C^{10}H^{7}NH^{2}}_{\text{Naphtylamine.}} = \underbrace{NH^{3}}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{C^{30}H^{21}N^{3}}_{\text{Rose de Magdala.}}$$

On peut préparer ce corps de la manière suivante :

On chauffe au bain de sable dans un vase en fonte émaillée, en faisant monter la température lentement jusqu'à 150 degrés, un mélange de :

Azodinaphtyldiamine	6 parties.
Naphtylamine	6 —
Acide acétique glacial	5 —

jusqu'à ce que la masse rouge prenne sur les bords supérieurs une teinte violette. On enlève alors du feu ; on ajoute 3 à 4 dixièmes d'acide acétique glacial en remuant bien, puis on verse le mélange dans des capsules émaillées.

On transfère alors la matière brute ainsi obtenue, qui contient encore de l'acétate de naphtylamine, dans une cornue; on ajoute de la soude caustique et de l'eau, et on fait bouillir jusqu'à ce que toute la naphtylamine ait distillé avec les vapeurs d'eau. Le résidu est alors faiblement acidulé par l'acide chlorhydrique, étendu de beaucoup d'eau, filtré à chaud, et la liqueur filtrée additionnée de sel marin. Le chlorhydrate du rose de Magdala se précipite alors, surtout après le refroidissement, sous forme d'une poudre cristalline. En redissolvant dans l'eau bouillante contenant un peu d'acide chlorhydrique, filtrant, neutralisant par le carbonate de soude et traitant par le sel marin, on obtient la matière colorante presque à l'état de pureté.

La solution alcoolique de ce sel montre un dichroïsme magnifique. A l'état étendu, elle est transparente et rose à la lumière directe, par transmission; à la lumière réfléchie, elle est opaque, couleur de feu et paraît toute trouble. Cette fluorescence singulière se communique à la soie teinte avec cette couleur; elle est d'un rose de carthame à reflet orange. Le

rose de Magdala ne s'emploie que pour les nuances claires; dans les teintes foncées, il est terne et manque de brillant.

Il a un pouvoir colorant égal à celui des couleurs d'aniline, et il résiste bien mieux à la lumière et à l'air, pour les nuances, de la même intensité.

c. COULEURS DÉRIVANT DES PHÉNOLS.

L'Exposition de Vienne ne montrait point de couleurs de phénol nouvelles; au contraire, quelques-unes, employées autrefois dans l'industrie, en avaient été éliminées, parce qu'elles avaient été remplacées par des couleurs d'aniline plus belles ou moins chères; c'est ainsi que le picramate et l'isopurpurate de potasse, l'azuline, ont disparu du marché.

On fabrique et on consomme toujours de grandes quantités d'acide picrique (trinitrophénol), d'aurine ou d'acide rosolique, et de coralline rouge, jaune et orange.

Nouvelles sont les magnifiques laques à la coralline, exposées surtout par MM. Guinon et Piccard, de Lyon. La laque à la magnésie, dont la nuance ressemble au rouge d'Andrinople, est surtout employée à Glarus dans la fabrication des bonnets turcs. Malheureusement, la solidité de la couleur n'est pas en rapport avec sa beauté.

Depuis une année environ, la *Badische Anilin und Sodafabrik* de Mannheim livre une belle matière rouge, l'éosine, qui appartient à la classe des couleurs de phénol découvertes par M. Bæyer, et appelées *phtaléines*. On l'obtient en traitant par le brome la fluorescéine, produit de la réaction de l'acide phtalique sur la résorcine.

Il est probable que ce corps aura un grand avenir dans la teinture.

Pour finir, nous allons donner un tableau des matières colorantes artificielles les plus importantes se trouvant dans le commerce.

Rouge. — Environ 12 sortes de fuchsines, 3 sortes de cerise, 3 sortes de coralline et d'aurine, safranine, écarlate, rose de Magdala, grenat, péonine, rouge de Coupier, éosine.

Violet. — 7 sortes de violet de fuchsine (rosanilines mono ou diphénylées), 12 à 14 sortes de violet de dimétylaniline, toutes solubles dans l'eau; mauvéine.

Bleu. — 9 ou 10 sortes de bleu d'aniline (triphénylrosanilines), bleu à l'alcali, bleu impérial, bleu lumière, solubles à l'eau ou à l'alcool; induline, bleu de Coupier, bleu de diphénylamine et de méthyldiphénylamine.

Vert. — 6 ou 7 sortes de vert à l'iode; 4 ou 5 sortes de vert au méthyle, vert à l'aldéhyde.

Jaune. — Jaune d'aniline, phosphine, orange palatin, acide picrique, jaune de Martius, de naphtaline, de coralline.

Brun. — Vésuvine, brun de Bismarck, de la Havane, de prunine, de Manchester, de naphtylamine, marron, phénicienne.

Gris et Noir. — Gris d'argent et noir d'aniline.

d. COULEURS DÉRIVANT DE L'ANTHRACÈNE.

En 1873, à Vienne, on voyait pour la première fois de l'alizarine à une Exposition universelle; mais le début de cette nouvelle matière était si brillant qu'on pouvait se faire une idée du développement considérable que cette industrie avait pris en si peu d'années, et qu'on pouvait, sans crainte d'être démenti par l'avenir, lui présager un grand succès industriel et commercial.

Les principaux exposants étaient :

Pour l'**Allemagne** : Gessert frères, à Elberfeld, et Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst (près de Francfort);

Pour la **Suisse** : Geigy, de Bâle;

Pour la **France** : Thomas frères, d'Avignon, dont la fabrique se trouve à Lyon.

L'**Angleterre** n'était malheureusement pas représentée.

Non-seulement on y voyait de magnifiques échantillons des matières premières, des produits intermédiaires et des matières colorantes, tels que l'anthracène, l'anthraquinone, la pâte d'alizarine à nuances jaunâtre et bleuâtre, l'alizarine sublimée, l'isopurpurine, la pâte de purpurine, etc., mais encore une grande variété d'étoffes teintes (surtout en rouge d'Andrinople) ou imprimées avec la nouvelle matière colorante, qui montraient au premier coup d'œil les applications importantes qu'elle avait déjà reçues.

La production de l'alizarine artificielle a augmenté avec une rapidité étonnante; ainsi, MM. Meister, Lucius et Brüning ont fabriqué, en 1871, 9,300 kilogrammes de pâte à 10 pour 100; en 1872, déjà 180,000 kilogrammes; dans les cinq premiers mois de 1873, 210,000 kilogrammes, et l'outillage de l'établissement aurait été perfectionné de telle façon qu'une production de 500,000 kilogrammes serait à prévoir pour les sept mois restants de l'année.

Or, 700,000 kilogrammes de pâte à 10 pour 100 sont l'équivalent de 8 à 9 millions de kilogrammes de bonne garance.

A Elberfeld, à côté de Gessert, se sont établis cinq autres établissements dans l'espace de quelques mois.

Depuis 1873, la production en alizarine a toujours augmenté et le prix toujours baissé; la pâte à 10 pour 100 ne vaudrait maintenant que 7 francs. Dans ces conjonctures, la garance aura bien de la peine à soutenir la lutte; mais, d'un autre côté, la période des grands bénéfices des fabricants d'alizarine artificielle paraît aussi passée.

Naturellement, la fabrication de l'anthracène brut s'est étendue proportionnellement à la consommation d'anthracène pur pour l'alizarine.

On retire maintenant l'anthracène non plus seulement des huiles lourdes, des *green grease*, mais encore de la poix dure et molle qu'on distille jusqu'au coke. Cela a l'inconvénient, déjà signalé plus haut, d'obtenir un anthracène fortement souillé par des hydrocarbures bouillant à plus haute température, tels que le chrysène, le pyrène, le benzérythrène, le rétène, etc., ainsi que du carbazol, corps qui se comportent, vis-à-vis des huiles de pétrole légères, tout à fait comme l'anthracène, et qui, par conséquent, n'en peuvent être séparés par cet agent.

Des analyses délicates ont démontré, en outre, que l'anthracène est toujours accompagné d'un isomère, le phénanthracène $C^{14}H^{10}$, qui lui ressemble beaucoup dans ses réactions chimiques, tout en étant complétement impropre à former de l'alizarine.

En conséquence, l'analyse d'un anthracène brut est devenue bien plus difficile, le procédé si simple (à l'alcool) indiqué autrefois par le docteur Gessert ne donnant plus de résultats satifaisants.

Aujourd'hui, la seule méthode d'analyse un peu exacte, quoiqu'un peu compliquée, est celle de M. Luck. Préparer l'anthraquinone au moyen de l'anthracène brut et calculer, d'après la quantité d'anthraquinone pure trouvée, la quantité d'anthracène pur contenue dans un anthracène brut.

Parmi les différentes méthodes pour transformer l'anthracène en alizarine, la pratique a surtout sanctionné la suivante : oxyder l'anthracène à l'état d'anthraquinone, transformer celle-ci par l'acide sulfurique concentré en acide anthraquinobisulfureux, et fondre cet acide à l'état de sel de soude avec la soude caustique.

Le procédé consistant à former d'abord l'acide anthracénobisulfureux et à l'oxyder ensuite par le bioxyde de manganèse à l'état d'acide anthraquinobisulfureux, etc., a été abandonné à cause de son exécution difficile, des pertes qu'il occasionne et du rendement insuffisant en alizarine qu'il produit.

En général, on oxyde par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique; quelques fabricants ajoutent surtout vers la fin de l'opération un peu d'acide nitrique.

Comme produit secondaire on obtient de grandes quantités de sulfates d'oxyde de chrome et de potasse, qu'on peut faire servir ou bien à fabriquer de l'alun de chrome cristallisé, ou mieux à régénérer le bichromate de potasse d'après les procédés connus, par exemple en sursaturant par la chaux et soumettant à un grillage oxydant dans un four à réverbère.

L'anthraquinone impure se purifie en dissolvant à une douce chaleur dans l'acide sulfurique et précipitant de cette solution par l'eau.

On a essayé de diminuer la consommation en bichromate de potasse, en ajoutant comme

oxydant de l'acide nitrique très-étendu; on restreint alors aussi la quantité d'acide sulfurique, même on l'omet quelquefois complétement.

L'anthraquinone ainsi obtenue doit être purifiée avec soin; on la traite par un alcali, par les huiles de pétrole légères, l'alcool, et même l'acide nitrique concentré pour enlever des matières impures et goudronneuses.

Le rendement en alizarine et la bonne qualité de celle-ci dépendent beaucoup de la pureté de l'anthraquinone servant de point de départ.

En traitant l'anthraquinone par l'acide sulfurique concentré à une température assez élevée pour le transformer en acide sulfoconjugué, il faut bien se garder d'en perdre par sublimation. Afin d'éviter une température trop élevée on emploie avec avantage l'acide de Nordhausen le plus concentré possible, qui forme les acides sulfoconjugués bien plus facilement et à plus basse température.

En ajoutant 1 à 2 pour 100 d'acide nitrique concentré à l'acide sulfurique on prétend empêcher presque complétement la sublimation de l'anthraquinone, mais l'alizarine ainsi préparée tire toujours un peu sur le jaune.

La qualité et les propriétés de l'alizarine artificielle dépendent surtout des circonstances suivantes :

Pureté plus ou moins grande de l'anthraquinone mise en œuvre;

Quantité et concentration de l'acide sulfurique qu'on fait réagir sur l'anthraquinone;

Séparation et traitement à part des bisulfanthraquinonates sodiques, obtenus sous forme de dépôt cristallin, ou restant en solution dans l'eau-mère;

Quantité et concentration de l'hydrate de soude employé à la fusion;

Augmentation plus ou moins rapide de la température pendant la fusion, et durée du temps pendant lequel le produit est maintenu à haute température.

Il ne serait pas impossible que les produits de décomposition d'une mononitroanthraquinone, ou d'un acide anthraquinomono ou trisulfureux influassent sur la nature de l'alizarine.

D'après un brevet pris le 6 septembre 1872 par MM. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst, on obtiendrait de l'alizarine de la manière suivante :

L'anthracène pur fondant entre 200 et 210 degrés est chauffé pendant environ trois heures dans des vases en terre ou en fonte émaillée, avec un quart de son poids de bichromate de potasse, et douze fois son poids d'acide nitrique, d'un poids spécifique de 1.05 (par conséquent étendu de beaucoup d'eau). L'anthraquinone ainsi obtenue est dissoute dans six parties d'acide nitrique bouillant, concentré de 1.5; la dissolution est complète quand, en refroidissant, il ne s'en sépare plus d'anthraquinone. La solution contient alors de la mononitroanthraquinone qui, par addition d'eau, se sépare sous forme d'un précipité jaune.

La mononitroanthraquinone lavée et desséchée est chauffée avec 9 à 12 parties de soude caustique d'une densité de 1.3 à 1.4 dans des vases convenables, entre 170 et 220 degrés.

On cesse de chauffer quand des échantillons successifs du magma rendus acides ne montrent plus d'augmentation du précipité. Après refroidissement, la masse est dissoute dans l'eau bouillante filtrée, et la matière colorante précipitée à chaud par un acide.

Le précipité brun jaunâtre peut, après avoir été lavé, être employé directement à la teinture; il peut aussi servir à préparer de l'alizarine pure. Le résidu du liquide alcalin reste sur le filtre contenant surtout de l'anthraquinone doit être nitré de nouveau et remis en fabrication.

L'alizarine artificielle contient, outre de l'alizarine, un certain nombre de congénères, l'oxyanthraquinone, l'acide anthraflavique (?), l'isopurpurine et l'anthrapurpurine, découverte récemment par M. Perkin, etc., dont nous avons déjà parlé plus haut (numéro de juin, p. 498).

Pour isoler l'anthrapurpurine on dissout la pâte d'alizarine dans le carbonate de soude étendu, on filtre et agite la solution rouge avec de l'alumine fraîchement précipitée et bien lavée. L'alizarine est précipitée à l'état de laque insoluble, tandis que l'anthrapurpurine reste en solution.

La solution est filtrée, sursaturée par l'acide chlorhydrique et laisse alors déposer des flocons d'anthrapurpurine encore très-impure, qu'on recueille sur un filtre.

Pour la séparer de l'acide anthraflavique et d'une autre substance teignant les mordants d'alumine en orange, on la fait bouillir avec l'alcool dans lequel elle est très-peu soluble.

Le résidu est traité par une solution alcoolique bouillante de soude; il se forme alors une

combinaison d'anthrapurpurine et de soude, peu soluble dans ce liquide. Après l'avoir lavée quelquefois avec la soude alcoolique, on la dissout dans l'eau bouillante, puis on précipite par le chlorure de baryum. La solution pourpre qui contient le sel de baryum de l'anthrapurpurine est décomposée par le carbonate de soude, filtrée et précipitée de nouveau par l'acide chlorhydrique. L'anthrapurpurine pure ainsi obtenue est dissoute dans l'acide acétique bouillant, dont elle cristallise en aiguilles orangées.

Chauffée dans un creuset, l'anthrapurpurine fond d'abord, puis développe des vapeurs oranges qui se condensent en plaques ou aiguilles, tandis que la plus grande partie de la substance se carbonise.

L'anthrapurpurine est peu soluble dans l'alcool et l'éther, plus soluble dans l'acide acétique glacial bouillant dont elle cristallise en mamelons formés, comme on le voit sous le microscope, par de petites aiguilles concentriques. Elle est peu soluble dans l'eau; l'éther la précipite de cette dissolution.

Les alcalis caustiques la dissolvent avec une belle coloration violette, qui, en chauffant, passe au bleu. La solution dans les carbonates alcalins est rouge pourpre.

L'anthrapurpurine teint les différents mordants en produisant les mêmes couleurs que l'alizarine; elles résistent tout aussi bien à la lumière et au savon, mais les nuances sont différentes. Les rouges sont plus purs, ont plus de feu et tirent moins sur le bleu; les lilas sont plus bleus et le noir est plus intense. Sur étoffes mordancées pour rouge d'Andrinople l'anthrapurpurine produit un écarlate magnifique et très-solide.

Citons en terminant, d'après les renseignements, à la vérité quelquefois bien incomplets, qu'il nous a été possible de nous procurer, les fabriques d'alizarine artificielle qui existent dans les différents pays :

En Allemagne.

Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst, près Francfort.
Badische Anilin und Sodafabrick, à Manheim.
Beyer, à Barmen.
Eichel, à Eisenach.
Broenner, à Francfort.
Goldschmidt, à Breslau.
Leverkus, à Cologne.
Gessert et Comp.
Actienfabrik (Stückfarberey).
Neuhaus.
Schoenberg et Hufschmidt.
Gauhe et Comp.
Ritter et Comp.
} Tous les six à Elberfeld.

En Bohême (Autriche).

Prizbram et Comp.

En France.

Thomas frères, à Avignon (fabrique à Lyon).

En Angleterre.

Simpson, Spiller et Comp., près Londres.
Roberts, Dale et Comp., à Manchester.
Holliday, à Huddersfield?

En Suisse.

Bindschedler et Busch,
Geigy,
} à Bâle.

En Russie.

Solowjeu, à Kirezatsch. Gouvernement Wladimir.

(*La suite prochainement*).

COMPTES-RENDUS DES PROGRÈS CHIMIQUES.

Par M. Alfred Naquet.

Chimie inorganique élémentaire.

Par M. Édouard Grimaux.

(Germer-Baillière, éditeur, 1874.)

Dès 1872, M. Grimaux, à la suite d'un cours qu'il avait fait à la Faculté de médecine, avait publié un volume de *Chimie organique élémentaire*. Nous avions regretté alors qu'il commençât par la fin, par la chimie organique, laissant de côté la chimie minérale, et, par cela même, les notions théoriques sans lesquelles il est si difficile aux étudiants qui sortent des lycées, familiarisés avec l'ancienne notation, de se faire à la notation moderne.

M. Grimaux vient de combler cette lacune en publiant son volume de *Chimie minérale*.

Cet ouvrage, comme celui qui l'a précédé, se différencie très-nettement de nos principes de chimie fondée sur les théories modernes. Tandis que, adoptant la méthode *a priori* d'une manière absolue, nous avons commencé par exposer dogmatiquement les théories fondamentales de la chimie moderne pour n'y plus revenir, M. Grimaux, voulant s'adresser à des intelligences moins faites aux raisonnements scientifiques, moins capables de comprendre une théorie en bloc, en dehors des faits qui lui ont donné naissance, M. Grimaux, disons-nous, a procédé autrement.

Sa partie théorique pure est limitée à 5 pages. Il distingue les corps simples des corps composés, il définit les phénomènes chimiques, il parle de la classification des corps en métalloïdes et en métaux, et c'est tout. Il aborde immédiatement après l'étude des corps simples et il commence par l'hydrogène, sans avoir dit un mot ni des poids atomiques, ni des équivalents. Il attendra, pour en parler, que les faits l'y conduisent naturellement et sans efforts pour l'intelligence de ses élèves. A-t-il besoin de faire comprendre la réaction dans laquelle l'hydrogène prend naissance, il en rend compte par une équation en toutes lettres et sans formule, une équation purement qualitative dans le genre de celle-ci :

$$\underbrace{\text{Acide sulfurique}}_{\text{Soufre, oxygène, hydrogène}} + \text{Zinc} = \underbrace{\text{Sulfate de zinc}}_{\text{Soufre, oxygène, zinc}} + \text{Hydrogène}$$

C'est seulement à propos de la composition de l'eau en poids et en volume que, s'appuyant sur cet exemple, il aborde la *loi des proportions définies* et la *loi des volumes* dont il déduit la constitution atomique de la matière, l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère, la notion de poids moléculaires et de poids atomiques ; enfin, le moyen de déterminer les poids moléculaires par la méthode des densités de vapeurs et les poids atomiques par la comparaison d'un grand nombre de composés dont le poids moléculaire et la composition sont connus. Mais il ne s'occupe pas de la méthode de détermination des poids atomiques au moyen des chaleurs spécifiques, parce que jusqu'ici aucun fait n'y a préparé ses élèves. Il attendra pour cela que l'étude d'un corps solide l'y ait amené et il trouvera cette occasion à propos de l'iode et du brome. Il montre que la chaleur spécifique de chacun de ces corps, multipliée par son poids atomique, donne le produit 6 764 dans un cas, 6.847 dans l'autre. Généralisant ces deux exemples, il fait voir que le produit du poids atomique par la chaleur spécifique est, aux perturbations près apportées par les causes qui nous empêchent de connaître ces chaleurs spécifiques d'une manière absolument exactes, un nombre constant, et que, par conséquent, la détermination de la chaleur spécifique des corps solides devient entre les mains des chimistes un excellent moyen pour arriver à la connaissance des poids atomiques de ces corps.

Jusqu'ici, on le voit, rien qui ne soit la simple traduction théorique des faits déjà étudiés. M. Grimaux continue dans cette voie. Ainsi il se gardera bien, maintenant que ses élèves sont en possession de la notion de poids atomiques et de poids moléculaires, il se gardera bien, disons-nous, de s'élever d'un bond aux idées d'atomicité. Il décrira le soufre, le sélénium, le

tellure; puis, faisant un pas de plus, il établira par la composition des composés hydrogénés des corps de la famille de l'oxygène; que les atomes de ces corps ont vis-à-vis de l'hydrogène une puissance de combinaison double de celle du chlore, du brome et de l'iode; qu'ils sont *diatomiques*. Il n'ira pas plus loin : il attendra d'avoir étudié les métalloïdes de la famille de l'azote pour établir qu'il existe des corps *triatomiques* et *pentatomiques*, et ce n'est qu'après avoir étudié des corps tétratomiques, en passant en revue les métalloïdes de la famille du carbone, qu'il aborde enfin dogmatiquement la théorie de l'atomicité.

Cette théorie exposée, il est naturel que M. Grimaux s'en serve pour classifier les métaux. C'est, en effet, ce qu'il fait.

Il commence par grouper les métaux en grandes divisions, d'après leur différente puissance de combinaison; puis, dans deux de ces embranchements, il établit des subdivisions, des familles naturelles caractérisées par un ensemble de propriétés voisines, par des réactions analogues.

Les embranchements qu'il adopte sont au nombre de quatre. Les voici :

Métaux monoatomiques.

Potassium, sodium, lithium, rubidium, césium, ammonium, argent.

Métaux diatomiques.

Baryum, strontium, calcium, plomb.
Magnésium, zinc.
Cuivre, mercure.
Fer, chrome, manganèse, cobalt, nickel, aluminium.

Métal triatomique.

Or.

Métal tétratomique.

Platine.

Le premier embranchement est ensuite subdivisé en trois familles. La première renferme l'*ammonium*, se distinguant par son instabilité, celle de son hydrate, la volatilité de ses sels; — la seconde renferme le *potassium*, le *sodium*, le *rubidium*, le *césium*, appelés *métaux alcalins*, et qui ont entre eux les analogies les plus étroites; dans la troisième, enfin, se rangent l'*argent* et le *lithium*, qui se distinguent par la décomposition facile de leur carbonate et la nature de leur sulfate qui ne fournit pas d'alun.

Le deuxième embranchement est à son tour divisé en quatre familles.

Dans la première, il place le *baryum*, le *strontium* et le *calcium*, ou métaux *alcalino-terreux*, qui se distinguent par la solubilité de leur hydrate, l'isomorphisme et l'insolubilité de leur sulfate, leur faculté de former un bioxyde et de décomposer l'eau à la température ordinaire. A la suite de ces trois métaux, il range le *plomb*, auquel il assigne cependant une place à part. Le plomb, en effet, forme un sulfate insoluble et indécomposable par la chaleur, un carbonate insoluble qui cristallise comme l'aragonite, un bioxyde PbO^2 et des sels en général isomorphes avec ceux de calcium, ce qui le rapproche des métaux alcalino-terreux; mais il se sépare de ces derniers par l'insolubilité de son hydrate et de son sulfure, par sa propriété de former un oxyde réductible par la chaleur, par sa propriété de ne pas décomposer l'eau à la température ordinaire, et enfin et surtout, par sa faculté de former avec l'éthyle un composé $Pb(C^2H^5)^4$ dans lequel il fonctionne comme tétratomique.

La seconde famille renferme, d'après M. Grimaux, le *magnésium* et le *zinc*, caractérisés par l'isomorphisme de leurs sels, par leur propriété de former un sulfate qui donne avec les sulfates alcalins un sulfate double cristallisé avec 6 molécules d'eau.

La troisième famille renferme le *cuivre* et le *mercure*, que réunissent en effet des analogies très-étroites, puisqu'ils forment l'un et l'autre deux séries de sels, une série au maximum et une série au minimum, parfaitement parallèles.

Enfin, dans sa quatrième famille, M. Grimaux place le *fer*, le *chrome*, le *manganèse*, le *cobalt*, le *nickel* et l'*aluminium*, qui se caractérisent par leur faculté de former une série de composés

au maximum de la formule M^2Cl^6, à côté d'une série de composés au minimum de la formule $\overset{''}{M}Cl^2$, l'aluminium, toutefois, faisant exception, en ce qu'il ne fournit pas de composé au minimum.

Nous avons quelques objections à faire à cette classification des métaux, et comme cela ne nous empêche pas de faire du livre que nous analysons un éloge sans réserve, M. Grimaux voudra bien nous pardonner cette petite critique qui n'altère en rien la satisfaction que nous a procurée la lecture de son ouvrage.

M. Grimaux n'a pas voulu aller jusqu'au bout de la théorie, et, suivant nous, il a eu tort. Le fer, le manganèse, le chrome, le nickel, le cobalt, l'aluminium et le plomb sont des métaux tétratomiques qui doivent former une ou deux familles dans l'embranchement du platine. Le calcium, le baryum, le strontium, le magnésium, le zinc, le cuivre et le mercure peuvent seuls être considérés comme diatomiques, parce qu'ils ne fonctionnent jamais avec une atomicité supérieure à deux.

Quant au plomb, sa tétratomicité n'est pas douteuse, puisqu'il forme, comme l'indique M. Grimaux, le *plomb-tétréthyle.*

La tétratoticité du manganèse ne l'est guère plus ; M. Nicklès, en effet, étant parvenu à donner de la stabilité aux chlorures qui en ont le moins en les combinant avec les éthers, a démontré l'existence d'un chlorure de manganèse $MnCl^4$.

Quant aux autres, s'ils forment des composés non saturés de la formule $M\overset{|}{R}^2$ et s'ils ne forment jusqu'à ce jour aucun composé connu de la formule $M\overset{|}{R}^4$, ils forment cependant une série de sels au maximum de la formule $M^2\overset{|}{R}^6$, dans lesquels M^2 est hexatomique. Or, on ne peut comprendre l'hexatomicité du groupe M^2 qu'en admettant que chaque atome est tétratomique et que les 2 atomes échangent une unité de combinaison entre eux, ce qui réduit à 6 la somme des atomicités restées libres. Le poids atomique de ces métaux étant en harmonie avec leur chaleur spécifique, aucune autre hypothèse n'est possible.

Nous aurions donc préféré voir M. Grimaux adopter la classification que nous avons adoptée nous-même dans nos *Principes de chimie fondée sur les théories modernes* ; mais nous convenons que ce défaut, si cela en est un ici, qui, dans un livre de théorie, prendrait une grande importance à nos yeux, en a beaucoup moins dans un livre élémentaire où l'auteur s'est surtout attaché à écarter tout ce qui exige une discussion théorique un peu approfondie et peut ainsi rebuter les commençants.

Le livre de M. Grimaux se termine par quelques pages sur l'analyse minérale et la recherche des poisons.

M. Grimaux me paraît avoir admirablement saisi, dans l'ouvrage que nous venons d'analyser, ce que doit être un livre élémentaire.

Le plus souvent, les auteurs s'imaginent que, dans un ouvrage destiné à ceux qui commencent, il faut être terre à terre, ne pas sortir des sentiers battus. S'ils veulent s'élever davantage et faire de la théorie, ils sortent tout à fait du cadre élémentaire et font un ouvrage théorique complet.

M. Grimaux a évité ce double écueil. Quoique destiné et parfaitement approprié aux intelligences de ceux qui débutent dans l'étude de la chimie, quoique débarrassé de tout ce qui, par l'excès de la théorie, pourrait le rendre indigeste aux élèves, il n'a rien non plus de vulgaire, de terre à terre, et l'on peut dire qu'après l'avoir lu et médité, les étudiants ont reçu un sérieux commencement d'initiation aux méthodes et aux systèmes d'où est sortie la chimie moderne.

Certainement il ne suffit pas d'avoir lu le livre de M. Grimaux et de l'avoir compris pour être *ipso facto* un chimiste. Il faut lire après celui-là d'autres livres qui forment un échelon plus élevé au point de vue de l'enseignement théorique ; il faut, car la lecture d'aucun livre n'est suffisante, se familiariser avec nos méthodes par la lecture et l'étude des mémoires originaux les plus importants. Mais lorsqu'on commence une étude de longue haleine, comme celle de la chimie, le point de départ ne saurait être insignifiant. Un bon livre élémentaire pris au début peut faire gagner bien du temps et éviter du travail inutile. Le livre de M. Grimaux est un excellent point de départ.

Et s'il est un point de départ excellent pour ceux qui veulent pousser plus loin et arriver à connaître à fond notre science, il suffit à ceux qui ne veulent ni devenir chimistes, ni même approfondir ce qui a été fait en chimie, mais qui veulent avoir des notions élémentaires de cette science et des notions conformes à la manière dont la chimie est envisagée aujourd'hui; qui ne veulent pas, en un mot, sous le prétexte qu'ils ne se destinent pas à devenir chimistes, continuer de suivre une notation vieillie, désormais inacceptable.

En écrivant sa *Chimie élémentaire*, en même temps qu'il publie ses remarquables recherches sur la synthèse et la constitution de la série urique, recherches dont nous avons déjà parlé, M. Grimaux a prouvé qu'il possède à un haut degré deux qualités de l'esprit qui, le plus souvent, s'excluent : la profondeur qui permet les recherches théoriques les plus élevées, et la faculté de se mettre au niveau des jeunes intelligences; c'est-à-dire qu'il unit à un haut degré, ce qui est rare, les qualités du chercheur à celles du professeur.

Recherches sur les paraffines qui existent dans le pétrole de Pensylvanie.

Par M. Morgan.

Schorlemmer a montré que, lorsqu'on décompose par l'acétate de potassium les chlorures formés par l'action du chlore sur l'heptane normale, il se forme, outre les acétates correspondants, un heptène qui bout entre 98 et 99 degrés et qui consiste en un mélange de deux isomères dont l'un se combine avec l'acide chlorhydrique à froid, tandis que l'autre ne s'y combine qu'à la température de 120 degrés. Le même chimiste a découvert en outre que le pétrole renferme, outre l'heptane normale, un isomère bouillant aux environs de 90 degrés et donnant un heptène qui bout entre 90 et 91, et qui se combine presque complétement, même à froid, à l'acide chlorhydrique. Grimshaw, d'autre part, a trouvé que l'éthyl-amyle fournit un heptène bouillant aussi à 90 degrés, mais dont un peu plus de la moitié seulement s'unit à l'acide chlorhydrique à froid.

Sur les conseils de M. Schorlemmer, M. Morgan a entrepris une nouvelle investigation de cet intéressant sujet. Les hydrocarbures sont l'hexane et l'heptane normales qu'il a extraites du pétrole par les méthodes ordinaires.

I. Hexane normale. — Ce corps bout entre 68 et 70 degrés. On l'a traité par le chlore en suivant la méthode indiquée par M. Schorlemmer. Dans ces conditions, les neuf dixièmes environ de l'hydrocarbure se sont convertis dans un mélange de monochlorures bouillant entre 12) et 134 degrés, le reste étant formé d'un mélange de produits chlorés supérieurs. Pour convertir les chlorures en oléfines, on les a chauffés avec de la potasse alcoolique pendant plusieurs semaines dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Dès qu'il ne s'est plus déposé de chlorure de potassium, on a traité le liquide par l'eau pour en séparer les hydrocarbures qu'on a lavés, séchés et distillés.

Les deux tiers à peu près des chlorures se sont ainsi transformés en un hexène bouillant entre 68 et 70 degrés, le reste consistant en éther éthyl-exylique formé probablement par l'action de la potasse alcoolique sur le chlorure primaire. En faisant agir l'acide bromhydrique ou l'acide iodhydrique concentré sur l'hexène ainsi obtenu, on a vu la presque totalité de l'hydrocarbure entrer en combinaison à froid; la quantité indissoute était si faible qu'il a été bien évident qu'on ne pouvait arriver ici à effectuer aucune séparation par ce moyen. L'acide chlorhydrique a alors été essayé, et comme ce dernier a pour les oléfines une affinité inférieure à celle des deux autres hydracides, on a placé l'hydrocarbure dans une fiole à travers laquelle on a dirigé un courant lent de cet acide gazeux jusqu'à saturation. Au bout d'un jour ou deux, le mélange a été distillé. On n'a pu isoler ainsi qu'une très-petite quantité de chlorure, bouillant, en se décomposant un peu, entre 116 et 118 degrés. L'oléfine restante a été soumise de nouveau au même traitement et l'on a répété ainsi l'opération jusqu'à ce que l'action de l'acide chlorhydrique n'ait plus rien donné. On a alors considéré la séparation comme complétement effectuée.

Lorsqu'on chauffe le chlorure précédent avec une dissolution d'acétate potassique dans l'acide acétique cristallisable, il se décompose complétement, même au-dessous de 100 degrés, mais il ne se fait pas d'éther acétique ; il se régénère de l'hexène et de l'acide chlorhydrique. L'hexène ainsi régénéré, soumis de nouveau à l'action du gaz chlorhydrique, s'y combine intégralement en quelques heures.

M. Morgan a alors essayé d'obtenir l'éther acétique correspondant à son chlorure, en remplaçant l'acétate de potasse par l'acétate de plomb qui le décompose à une plus basse température; mais il ne s'est encore formé qu'une quantité insignifiante de cet éther, le principal produit de la réaction étant encore l'oléfine régénérée. L'hexène a été traitée alors par une solution concentrée d'acide iodhydrique qui l'a transformé en iodure d'hexyle avec dégagement de chaleur à la température ordinaire. L'iodure ainsi préparé était une huile pesante. Soumise à l'action de l'acétate de potasse à une douce chaleur, elle n'a pas donné un bon rendement en éther acétique ; mais, décomposée par l'acétate de plomb, qui agit sur elle à la température ordinaire, elle s'est à peu près intégralement convertie en un acétate d'hexyle doué d'une odeur particulière et désagréable. Chauffé avec une dissolution concentrée de potasse, cet éther acétique s'est saponifié et a permis d'obtenir, outre une faible quantité d'hexène régénéré, l'alcool hexylique correspondant, liquide bouillant entre 125 et 129 degrés, et d'une légère odeur de peppermint. Cet alcool étant assez difficile à oxyder, on l'a chauffé modérément pendant quelque temps avec un mélange chromique plus concentré que celui dont on fait généralement usage. Il s'est formé dans ces conditions une acétone bouillant entre 121 et 124 degrés et possédant, comme son alcool générateur, une odeur de peppermint, plus forte même que celle de ce dernier. Cette acétone, soumise à une oxydation ultérieure au moyen de la même solution chromique, a fourni des acides qui, après avoir été recueillis par la distillation, ont été neutralisés par du carbonate de sodium. La solution des sels étant évaporée, on l'a soumise à la saturation fractionnée par l'acide sulfurique, en distillant après chaque saturation partielle, et on a ainsi divisé les acides en trois portions. Chacune de ces portions a été convertie en sel d'argent et le sel d'argent a été analysé.

		Substance.	Argent.	Argent pour 100.
1re portion.	Petites aiguilles blanches.	0gr.2750	0gr.1695	61.64
2e portion.	—	0gr.2275	0gr.1465	64.31
3e portion.	Aiguilles brillantes.......	0gr.2342	0gr.1507	64.34

Ces chiffres montrent que l'acide acétique, dont le sel d'argent renferme 64.67 pour 100 d'argent, était le principal produit de la réaction ; mais qu'il était mélangé à un autre acide gras plus élevé formé en même temps que lui, probablement l'acide propionique.

La portion d'hexène qui avait été incapable de se combiner au gaz chlorhydrique à froid a été chauffée avec cet acide pendant dix à douze heures entre 130 et 140 degrés. Elle s'est ainsi transformée en chlorure d'hexyle bouillant entre 122 et 124 degrés. Chauffé avec de l'acétate de plomb et de l'acide acétique pendant douze heures, à 120 degrés, ce chlorure s'est converti : un tiers en hexène régénéré, le reste en acétate d'hexyle (renfermant encore des traces de chlorure) bouillant entre 145 et 155 degrés, et rappelant un peu les poires par son odeur. Saponifié par la potasse, il a fourni un alcool hexylique volatil entre 132 et 137 degrés, lequel a été facilement attaqué par la solution chromique qui l'a transformé en une acétone bouillant entre 124 et 126 degrés, et possédant une agréable odeur de fruits. Oxydée à son tour, cette acétone a fourni un mélange d'acides qui ont été séparés comme nous allons le dire, puis analysés. Un quart du produit de la distillation a été neutralisé par du carbonate de calcium ; on a ajouté au sel neutre le reste de la liqueur et l'on a distillé à siccité. Un tiers du nouveau produit distillé a été traité une seconde fois de la même manière, et l'on a répété cette opération de manière à séparer les acides en quatre portions égales à l'état de sels de calcium. Chaque portion, distillée avec de l'acide sulfurique, a fourni une certaine quantité d'acide qu'on a convertie en sel d'argent, et le sel d'argent a été analysé.

	Substance.	Argent.	Argent pour 100.
1re fraction.	0gr.1757	0gr.1140	64.88
2e fraction.	0gr.2907	0gr.1235	58.89
3e fraction.	0gr.1370	0gr.0773	56.42
4e fraction.	0gr.1006	0gr.0556	55.26

L'acétate d'argent exigeant 64.67 pour 100 d'argent, et le butyrate 55.38, il est évident que l'on avait affaire à un mélange d'acétate et de butyrate. Il semble résulter de là que l'alcool secondaire d'où dérivent ces acides est le méthyl-butyl-carbinol, et probablement qu'il est identique avec celui que M. Schorlemmer avait déjà préparé.

II. Heptane normale. — L'heptane employée par M. Morgan bouillait entre 96 et 99 degrés, et fournissait par le chlore un mélange de monochlorures bouillant entre 144 et 156 degrés. Comme la potasse alcoolique ne décompose que fort lentement les chlorures à 100 degrés, on les a transformés en heptène en les dirigeant en vapeurs sur de la chaux vive chauffée à une température bien inférieure au rouge. Le mélange des deux heptènes ainsi produit bouillait entre 96 et 99 degrés. On les a séparés l'un de l'autre en suivant la même méthode que pour les hexènes isomères, c'est-à-dire qu'on les a traités à froid par l'acide chlorhydrique qui a donné un chlorure bouillant, avec décomposition partielle, entre 138 et 142 degrés. Chauffé avec de l'acétate potassique dissous dans l'acide acétique cristallisable, ce chlorure s'est entièrement résolu comme son homologue en acide chlorhydrique et en oléfine régénérée. Celle-ci, agitée avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, a fourni de l'iodure d'heptyle, la combinaison se faisant à la température ordinaire et avec dégagement de chaleur. L'iodure d'heptyle ainsi formé était une huile lourde, décomposable par l'acétate de plomb à froid avec formation d'acétate d'heptyle. Ce dernier bout en se décomposant en partie avec régénération d'heptène et d'acide acétique. La potasse le saponifie et le métamorphose en un alcool qui bout entre 140 et 141 degrés. De même que son homologue, étudié plus haut, cet alcool s'oxyde assez difficilement à froid ; mais, chauffé avec un mélange chromique, il donne un mélange d'acides. On a transformé ceux-ci en sels de sodium et on a distillé ces sels ensuite avec des quantités d'acide sulfurique insuffisantes pour en opérer la neutralisation complète. On a ainsi divisé les acides en six portions qui ont été converties en sels d'argent, et les sels d'argent ont été soumis à l'analyse.

		Substance.	Argent.	Argent pour 100.
1re fraction.	Granules blancs...........	0gr.3065	0gr.1712	55.85
2e fraction.	—	0gr.3070	0gr.1747	56.90
3e fraction.	—	0gr.2390	0gr.1405	58.66
4e fraction.	—	0gr.3775	0gr.2282	60.45
5e fraction.	—	0gr 4313	0gr.2745	63.64
6e fraction.	Longues aiguilles brillantes.	0gr.4440	0gr.2835	63.85

Le calcul exige, pour le butyrate d'argent, 55.38 pour 100 d'argent, et, pour l'acétate, 64.67. Les acides examinés consistaient donc en un mélange d'acide acétique et d'acide butyrique.

Afin de confirmer ces résultats, on a oxydé avec ménagement une nouvelle portion d'alcool et l'on a ainsi obtenu un acétone bouillant entre 137 et 141 degrés, et donnant, par une oxydation ultérieure, un mélange d'acides qui ont été séparés en huit portions par la saturation fractionnée au moyen du carbonate de calcium. Chaque portion de sel de chaux a été transformée ensuite en sel d'argent et analysée. Les analyses de ces diverses portions de sel d'argent ont donné les résultats suivants :

		Substance.	Argent.	Argent pour 100.
1re portion.	Aiguilles aplaties........	0gr.5130	0gr.3314	64.60
2e portion.	Aiguilles blanches........	0gr.1564	0gr.1004	64.19
3e portion.	Petites aiguilles blanches.	0gr.2402	0gr.1548	64.44
4e portion.	—	0gr.1290	0gr.0826	64.54
5e portion.	—	0gr.1690	0gr.1040	64.03
6e portion.	Aiguilles indistinctes.....	0gr.0774	0gr.0460	59.43
7e portion.	Aiguilles lanugineuses....	0gr.2086	0gr.1170	56.09
8e portion.	Granules blancs.........	0gr.1846	0gr.1012	54.82

Désireux de savoir si l'acide butyrique formé était le composé normal, une solution saturée de la dernière portion du sel de calcium a été préparée et enfermée dans un tube de verre scellé à la lampe, qu'on a ensuite chauffé entre 60 et 70 degrés. Il s'est alors séparé des pla-

ques cristallines qui se redissolvaient soit qu'on abaissât, soit qu'on élevât davantage la température, caractère qui appartient, comme on le sait, au sel de calcium de l'acide *butyrique normal*. M. Morgan a également observé que, dans l'oxydation de l'acétone qui provient de son alcool secondaire, il se dégage, vers la fin de l'opération, une grande quantité d'anhydride carbonique.

L'heptène qui ne s'était pas combiné avec l'acide chlorhydrique à froid a été chauffé pendant quelques heures à 120 degrés avec de l'acide iodhydrique. Il a donné naissance à une variété d'iodure d'heptyle indécomposable à froid par la solution de l'acétate de plomb dans l'acide sulfurique cristallisable. Sous l'influence d'une chaleur de 120 degrés, toutefois, cette solution agit sur lui et le transforme, moitié en heptène régénéré, moitié en acétate d'heptyle bouillant entre 170 et 174 degrés. L'alcool heptylique préparé par la saponification de cet éther bouillait entre 155 et 158 degrés, et s'oxydait facilement sous l'action de la solution chromique, avec production d'une acétone bouillant entre 146 et 149 degrés. Par une oxydation ultérieure, cette acétone s'est convertie en un mélange d'acide qui a été fractionné en quatre portions différentes par la distillation successive du sel sodique avec des quantités d'acide sulfurique insuffisantes à en opérer la décomposition complète. Les produits de ces distillations successives ont été convertis en sels d'argent par l'ébullition avec le carbonate d'argent, puis analysés. Ils ont donné à l'analyse les résultats suivants :

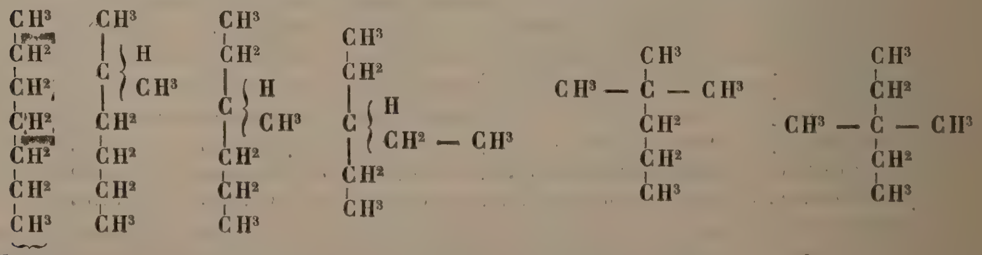
		Substance.	Argent.		Argent pour 100.
1re *fraction*.....	Aiguilles lanugineuses.	0gr.2325	0gr.1220	=	52.47
2e *fraction*.....	—	0gr.3710	0gr.1935	=	52.15
3e *fraction*.....	—	0gr.5680	0gr.3055	=	53.78
4e *fraction* (*a*).	—	0gr.2585	0gr.1645	=	63.63
4e *fraction* (*b*).	—	0gr.4343	0gr.2758	=	63.50

La 4e fraction (*b*) provenait d'une seconde préparation.

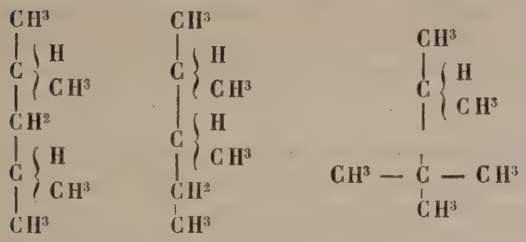
Le valérate d'argent renfermant 51.67 pour 100 d'argent et l'acétate 64.67, les résultats qui précèdent prouvent que l'alcool examiné n'était autre que le méthyl-pentyl-carbinol déjà étudié par M. Schorlemmer et qui donne également à l'oxydation un mélange d'acide valérique et d'acide acétique.

On peut conclure de tout ce qui précède que l'heptène, et certainement aussi l'hexène, qui ne se combinent pas à l'acide chlorhydrique à froid, sont des dérivés des paraffines normales et répondent à la formule générale $CH^2 = CH^2 - C^nH^{2n+1}$.

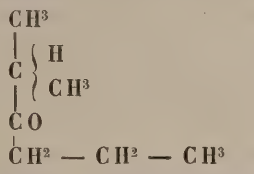
Quant aux oléfines précédemment décrites, il est infiniment probable, au contraire, qu'elles ne dérivent pas des paraffines normales. En effet, bien que les alcools, en lesquels elles se convertissent, soient encore des alcools secondaires, — puisque, à l'oxydation, ils donnent des acétones d'un point d'ébullition très-peu inférieur aux leurs propres et qui contiennent par conséquent le même nombre d'atomes de carbone qu'eux, — les acétones qui en proviennent fournissent de l'anhydride carbonique, de l'acide acétique, et un second acide gras renfermant 3 atomes de carbone de moins que l'hydrocarbure générateur. Quelle est dès lors la constitution de ces hydrocarbures? Pour résoudre cette question, l'auteur établit d'abord qu'il peut exister neuf heptanes isomères dont il donne les formules suivantes :



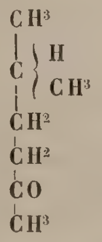
Heptane normale.



On voit, à l'inspection de ces formules, que la seconde seule peut fournir une acétone qui soit susceptible de se résoudre, lorsqu'on l'oxyde, en oxyde de carbone, acide acétique et acide butyrique normal, et qui répond par conséquent à la formule :



Un tel composé est, d'après M. Morgan, un dérivé de l'éthylamyle. Toutefois, M. Grimshaw attribue à l'acétone obtenue au moyen de cette dernière paraffine la constitution exprimée par la formule suivante :



M. Morgan en conclut que de nouvelles recherches sont nécessaires pour élucider la constitution des oléfines qui s'unissent à froid à l'acide chlorhydrique.

(*Journal of the chemical Society*, [2], t. XIII, p. 301.)

Quelques remarques sur la précédente communication.

Par M. C. Schorlemmer.

M. Schorlemmer rappelle qu'il a démontré la présence dans le pétrole de Pensylvanie, outre l'heptane normale, d'un isomère de ce corps bouillant aux environs de 90 degrés et susceptible de fournir un alcool réductible par l'oxydation en acide acétique et anhydride carbonique. Il considère maintenant comme possible, d'après les expériences de M. Morgan, que cette huile minérale renferme encore un troisième isomère, ce qui expliquerait pourquoi il est si difficile d'isoler une heptane normale d'un point d'ébullition constant. Mais il pense que de nouvelles recherches pourront seules trancher cette question, car on peut aussi expliquer les expériences de M. Morgan sans supposer l'existence de ce troisième isomère. Lorsque le chlore agit sur l'heptane, il se forme simultanément le chlorure primaire et un chlorure secondaire qui renferme le groupe $CHCl - CH^3$; mais il n'y a aucune raison pour que les deux autres chlorures secondaires, qui sont théoriquement possibles, ne se produisent pas en même temps. Si nous supposons maintenant que ces deux derniers chlorures se résolvent intégralement par l'acétate potassique en acide chlorhydrique et en heptènes correspondants, capables de se combiner facilement avec l'acide chlorhydrique à froid, les alcools dérivés des chlorures ainsi formés donneraient à l'oxydation l'acétone butyl-éthylique et l'acétone dipropylique :

$$\underbrace{\left.\begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^4H^9 \end{array}\right\} CO}_{\text{Acétone butyl-éthylique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{l} C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{array}\right\} CO}_{\text{Acétone dipropylique.}}$$

Par une oxydation ultérieure, ces deux acétones devraient se résoudre en acide propionique et en acide butyrique, tandis que M. Morgan a obtenu, au lieu d'acide propionique, de l'anhydride carbonique et de l'acide acétique. Mais il est possible que l'heptane dont il s'est servi, et qui bouillait entre 96 et 99 degrés, contînt encore un peu de son isomère d'un point d'ébullition inférieur, et ce dernier fournit, comme l'a montré M. Schorlemmer, un alcool que l'oxydation transforme complétement en acide acétique. Or, si l'on suppose l'acide acétique présent dans le mélange, il n'est plus possible de savoir si celui-ci renfermait ou non de l'acide propionique, car, avec la méthode adoptée par M. Morgan, on arrive à déterminer l'acide le plus élevé et l'acide le moins élevé qui se trouve dans le mélange, mais on n'arrive pas à déterminer les termes intermédiaires. Quant à l'anhydride carbonique, il s'en forme dans l'oxydation de toutes les acétones, et sa production n'a rien dont on puisse s'étayer pour établir la formule constitutionnelle d'une acétone ou de son hydrocarbure générateur.

Pour décider la question, il est nécessaire de partir d'une paraffine absolument pure. M. Schorlemmer pense que l'hexane, qui dérive de la mannite, pourrait très-bien conduire au but. En effet, si l'hypothèse de ce chimiste est correcte, cet hydrocarbure ne peut donner que trois hexènes, savoir :

$$\begin{array}{l} CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH = CH^3 \\ CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH = CH - CH^3 \\ CH^3 - CH^2 - CH = CH - CH^2 - CH^3. \end{array}$$

Le premier de ces hexènes est connu : c'est celui qui ne se combine avec l'acide chlorhydrique que sous l'influence de la chaleur. Si maintenant, en convertissant l'hexène normal en monochlorures d'hexyle et en chauffant ceux-ci avec une solution alcoolique de potasse, on obtient une oléfine (ou un mélange de deux oléfines) qui se combine avec l'acide chlorhydrique à froid, les chlorures ainsi préparés ne pourront fournir que l'éthyl-propyl-carbinol, lequel, lorsqu'on l'oxyde, se résout intégralement en acide propionique. M. Schorlemmer se propose de voir ce qu'il en est et aussi d'étudier au même point de vue les dérivés de l'octane normale qu'il a préparée au moyen du méthyl-hexyl-carbinol.

Nous voulons faire aux communications de M. Morgan et de M. Schorlemmer une simple objection : c'est que ces chimistes nous paraissent tirer, relativement à la constitution des hydrocarbures étudiés par eux, des conséquences forcées des phénomènes d'oxydation qu'ils ont observés. M. Berthelot, dans une communication que nous avons récemment analysée et dont nous avons même critiqué certaines affirmations théoriques, M. Berthelot, disons-nous, a montré que la nature des produits qui dérivent par oxydation d'un hydrocarbure varient avec la nature de l'agent d'oxydation employé et la violence plus ou moins grande de la réaction. Il en conclut à juste titre que ces sortes de réactions ne peuvent pas servir à fixer la constitution des hydrocarbures (ce qui ne serait plus vrai dans la série aromatique), et, s'il a le tort de tirer de là des conclusions générales contre l'ensemble des nouvelles théories, on aurait tort de ne pas tenir compte de ce qu'il y a de fondé dans ses remarques et de continuer, malgré tout, à s'appuyer pour établir la constitution des hydrocarbures gras sur des réactions dont les résultats sont aussi variables.

(*Journal of the chemical Society*, [2], t. XIII, p. 306.)

Sur le spectre de la chlorophylle.

Par M. J. Chautard.

L'auteur étudie dans ce Mémoire les variations que l'on observe dans le spectre de la chlorophylle, suivant les conditions où l'on se place pour faire l'observation. Il fait remarquer qu'avant de pouvoir tirer du phénomène des déductions sérieuses, il est indispensable de

prendre en considération la nature de la plante d'où la chlorophylle a été extraite, la place qu'elle occupe dans le règne végétal, son âge, le climat qui l'a vu naître, le sol où elle a poussé, la température, la saison pendant laquelle on l'a récoltée, la manière dont elle était située, les dissolvants dont on fait usage, le degré de concentration des liqueurs ; enfin, le mode d'éclairage adopté.

Plusieurs des vues que l'auteur expose dans ce Mémoire ont été émises par lui dans des communications antérieures sur lesquelles nous ne pouvons revenir. Les conclusions générales qu'il donne aujourd'hui sont les suivantes :

1° Le spectre de la chlorophylle est caractérisé par un certain nombre de bandes, dont une dans le rouge, dont les propriétés spéciales suffisent à distinguer la substance :

A. *Sensibilité.* — Cette bande a des contours clairs, une position fixe et une permanence remarquable. On l'observe avec des solutions qui ne renferment qu'un vingt-millième de chlorophylle.

B. *Caractère de certitude.* — Cette bande se divise en deux sous l'influence des alcalis, ce qui la distingue des raies du sang, de la bile, et, en général, de tous les autres liquides organiques dont aucun ne donne rien de pareil.

C. *Constance.* — Elle se présente toujours, même lorsque la chlorhophylle dont on fait usage est impure ou altérée.

2° La chlorophylle peut être aisément reconnue au spectroscope, et, de plus, cet instrument permet de décider si elle provient de jeunes feuilles, de vieilles feuilles ou de feuilles mortes qui ont subi à la fois l'action de l'air et de la lumière.

A. La chlorophylle provenant de jeunes feuilles est caractérisée par des bandes temporaires, accidentelles, qui se manifestent sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

B. Celle qui provient de vieilles feuilles se reconnaît à la présence de bandes accidentelles permanentes, qui se développent lorsqu'on traite sa solution alcoolique par le même acide.

C. Celle enfin qui provient des feuilles mortes se décèle par des bandes accidentelles et permanentes, qui apparaissent spontanément sans qu'on ait besoin de faire intervenir l'acide chlorhydrique.

3° La chlorophylle est beaucoup moins altérable qu'on ne le croit généralement. Elle résiste à l'action de l'iode, des acides, des alcalis, des ferments digestifs, et elle conserve, sous l'influence de ces agents, sinon sa composition et ses caractères primitifs, du moins certaines propriétés qui permettent de la reconnaître dans les mélanges les plus complexes et les plus variés, même après un laps de temps plus ou moins considérable.

(*Annales de chimie et de physique* [5], t. III, p. 1-56.)

Identité des dérivés bromés de l'hydrure d'éthylène tétrabromé avec ceux du perbromure d'acétylène.

Par M. Edme Bourgoin.

On se rappelle que M. Edme Bourgoin, en faisant réagir le brome sur l'acide dibromosuccinique, avait obtenu un corps $C^2H^2Br^4$ auquel il a donné, suivant la nomenclature de M. Berthelot, le nom d'hydrure d'éthylène, et que nous préférons nommer, suivant la nomenclature ordinaire, *hydrure d'éthyle tétrabromé* ; il avait en outre constaté que ce corps était un isomère du perbromure d'acétylène, mais que son dérivé monobromé C^2HBr^5 était identique avec le bromure d'éthylène tribromé de M. Reboul. Le travail qu'il vient de publier avait pour but de rechercher si ce dernier corps est également identique, ou simplement isomère avec le perbromure d'acétylène bromé.

Il résulte de ce travail que les deux corps sont identiques.

Pour préparer l'hydrure d'éthyle pentabromé, M. Bourgoin a chauffé en vase clos 16 grammes d'hydrure d'éthyle tétrabromé avec $2^{cc}.5$ de brome. Bien que très-soluble dans le brome,

l'hydrure d'éthyle tétrabromé est aussi difficilement attaqué par ce réactif que le perbromure d'acétylène. En effet, après cinquante-deux heures de chauffe à 160 degrés, et quoiqu'il se soit dégagé beaucoup d'acide brombydrique à l'ouverture des tubes, la réaction n'était pas complète, et il a fallu chauffer de nouveau les tubes pendant trente-six heures pour la compléter.

Le produit obtenu était presque entièrement soluble dans l'alcool froid. Il s'est déposé, par l'évaporation spontanée de ce liquide, sous la forme de cristaux prismatiques, qu'une nouvelle cristallisation dans l'alcool froid a suffi à purifier.

Ces cristaux fondent à 56°.5, c'est-à-dire à 2 degrés seulement au-dessus du corps dont ils dérivent; ils possèdent la composition et toutes les propriétés du perbromure d'acétylène bromé. L'analyse a donné, en effet, les résultats suivants :

0gr.436 de substance ont fourni 0.089 d'acide carbonique et 0.017 d'eau.

Ce qui, traduit en centièmes, donne :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	5.57	5.64
Hydrogène	0.43	0.25

Dans une autre série d'essais, M. Bourgoin a chauffé l'hydrure d'éthyle tétrabromé avec du brome en excès et de l'eau, pendant trois jours, à la température de 175 degrés. Le produit de la réaction ne s'est plus dissous que partiellement dans l'alcool froid. La partie indissoute était peu soluble dans l'éther et très-soluble dans le sulfure de carbone, lequel l'a abandonnée en cristaux tabulaires infusibles qui se dédoublent vers 200 degrés en brome et en éthylène perbromé. Lorsqu'on opère dans une petite ampoule close et qu'on refroidit brusquement la masse, celle-ci reste liquide ; sous l'influence des rayons solaires, le brome entre de nouveau en combinaison, ce qui reproduit le corps primitif. Ce corps est du sesquibromure de carbone qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{C^2H^2Br^4}_{\text{Hydrure d'éthyle tétrabromé.}} + \underbrace{4Br}_{\text{Brome.}} = \underbrace{C^2Br^6}_{\text{Sesquibromure de carbone.}} + \underbrace{2HBr}_{\text{Acide brombydrique.}}$$

Il résulte de ces expériences que l'hydrure d'éthyle tétrabromé et le perbromure d'acétylène donnent des produits de substitution qui ne sont plus isomères comme leurs générateurs, mais bien identiques. Cette identité était à prévoir.

Pour le composé $C^2H^2Br^4$, on conçoit en effet que, suivant que l'hydrogène se partage entre les deux atomes de carbone ou est uni à un seul de ces atomes, on doive avoir les deux composés isomères :

$$\begin{array}{l} C\,Br^3 \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} Br \\ H^2 \end{array}\right. \end{array} \qquad \text{et} \qquad \begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} Br^2 \\ H \end{array}\right. \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} Br^2 \\ H \end{array}\right. \end{array}$$

mais dès qu'on substitue un cinquième atome de brome à un des deux atomes d'hydrogène restant, aucune isomérie n'est plus possible. Soit, en effet, qu'on parte de l'un ou de l'autre des deux corps précédents, on tombe fatalement sur le composé unique :

$$\begin{array}{l} C\,Br^3 \\ | \\ C\left\{\begin{array}{l} Br^2 \\ H \end{array}\right. \end{array}$$

Si l'hydrocarbure d'où le corps dérive renfermait 3 atomes de carbone, on comprendrait encore que deux isomères fussent possibles, l'hydrogène pouvant être uni à 1 atome de carbone extrême ou à 1 atome d'hydrogène moyen ; mais comme l'hydrure d'éthyle C^2H^6 ne renferme que 2 atomes de carbone, tous les deux extrêmes, il est évident que rien n'est modifié dans l'économie générale de la molécule, si l'hydrogène se trouve uni à l'un ou à l'autre indistinctement de ces atomes de carbone, d'où il suit que la formule C^2HBr^5 ne peut pas correspondre à deux isomères, mais à un seul corps, ce que le travail de M. Bourgoin confirme.

Bulletin de la Société chimique, t. XXIII, p. 257.)

FAITS RELATIFS A L'ÉTUDE DES ALCOOLS POLYATOMIQUES PROPREMENT DITS.

Application à un nouveau mode d'obtention de l'acide formique cristallisable.

Par M. Lorin, préparateur de chimie industrielle à l'École centrale.

I. — Dans un Mémoire que j'ai eu l'honneur de présenter récemment à l'Académie (*Comptes-rendus*, 31 mai), j'ai indiqué l'analogie, qui résulte de mes expériences, entre l'action de l'acide oxalique ordinaire sur les alcools polyatomiques proprement dits et celle de l'acide sulfurique sur les alcools monoatomiques, et j'ai étendu cette analogie au cas où l'acide oxalique est déshydraté. Cette double analogie a été résumée par deux procédés de préparation industrielle de l'acide formique : le premier, avec l'acide oxalique ordinaire, donnant de l'acide à 56 pour 100; le second, avec l'acide oxalique déshydraté, donnant de l'acide formique à 90 pour 100, acide dont la richesse atteint 94 avec la glycérine et pour le premier tiers de la distillation. La présente Note a pour objet de compléter ces résultats, qui ont permis d'obtenir *directement* l'acide formique cristallisable (1). Les expériences avaient porté, dans le Mémoire du 31 mai, notamment sur la glycérine; je les ai étendues depuis à la mannite et à l'érythrite.

II. *Mannite.* — De tous les alcools polyatomiques ordinaires, la mannite doit être préférée pour la préparation de l'acide formique à 56. En opérant, comme je l'ai indiqué, pour une préparation courante, avec 400 grammes de mannite et l'acide oxalique ordinaire, j'ai eu $3^{k}.960$ d'acide formique à 49.4 et contenant près de 2 kilogrammes d'acide formique vrai. Cet acide était d'une limpidité parfaite; il n'a laissé, par distillation, qu'une très-petite quantité de résidu à peine coloré.

Quant à l'acide oxalique déshydraté, je l'ai fait agir sur 200 grammes de la monoformine brute de l'opération précédente, cet acide et la mannite se prêtant mal à une action directe, à moins de précautions toutes particulières. $4^{k}.500$ d'acide déshydraté, ajoutés par portions de 100 grammes, ont fourni $2^{k}.160$ d'acide formique aqueux, contenant $1^{k}.865$ d'acide formique vrai, titre moyen 86.4 Ce titre devient 88.5 si l'on ne compte pas les premiers acides destinés à la saturation complète de la mannite. La distillation de cet acide a élevé son titre au delà de 90 pour les premières parties, les dernières parties titrant encore 83.2. Enfin, il n'est resté dans la cornue que 16 grammes d'un liquide jaune ambré, accusant encore 74.5, et qui, traité par l'eau, n'a fourni que 2 à 3 grammes d'une matière sirupeuse encore acide. Ces résultats établissent que la mannite, de même que la glycérine, donne et d'une manière constante un acide formique très-concentré, mais en partant de préférence de sa monoformine brute. La propriété éthérifiante du résidu noirâtre, visqueux, fortement acide et pesant près de 300 grammes, n'était pas épuisée. La perte réelle en acide formique a été très-faible.

Il n'est pas douteux que la dulcite, préférable même à la mannite, pour la préparation de l'acide formique à 56, ne donne des résultats analogues à ceux de la mannite. J'aurai, du reste, l'occasion de vérifier cette analogie.

III. *Erythrite.* — Essayés avec l'acide oxalique ordinaire, 41 grammes d'érythrite ont fini par donner de l'acide formique à 56. En redistillant tout l'acide obtenu, on a eu 320 grammes au titre 46.4, et un résidu jaune-ambré de 5 à 6 grammes titrant 74, et contenant une formine.

Mais les résultats de cet alcool polyatomique ont été inattendus avec l'acide oxalique

(1) Voir, pour le Mémoire précédent, le *Moniteur scientifique*, août 1875, p. 718.

déshydraté. En effet, opérant au bain-marie d'eau salée, en partant de 85 grammes d'érythrite et par des additions répétées, de 70 grammes d'abord, puis de 100 grammes, j'ai fait réagir 2k.405 d'acide oxalique qui ont fourni 1120 grammes d'acide formique aqueux, contenant 985 grammes d'acide formique vrai, d'où le titre moyen 87.95. En ne tenant pas compte des premiers acides, on a le titre moyen 90.4 et enfin pour les dix derniers acides bruts, le titre moyen 96. La distillation de ces derniers acides a donné un titre supérieur à 98. Voici le tableau des résultats de cette longue expérience :

TITRE DE L'ACIDE FORMIQUE ÉLIMINÉ	POIDS DE L'ACIDE FORMIQUE AQUEUX	POIDS DE L'ACIDE FORMIQUE VRAI	ACIDE OXALIQUE DÉSHYDRATÉ
33.4	10	3.4	70
45	24	10.8	70
70.4	26	18.3	70
73.2	22	16.1	70
85	20	17.5	70
85.6	20	17.1	70
89.5	32	28.6	70
86.2	25	21.6	70
88.4	36	31.8	70
91.7	14	12.8	»
91.8	30	27.5	70
93.1	30	27.9	105
97	35	33.9	100
85.9	50	43	100
93.7	30	28.1	»
37.5 (1)	67	25.4	»
92.7	22	20.4	100
95.5	32	30.6	»
»	»	»	100
»	»	»	100
94.8	55	52.2	100
95.6	38	36.3	100
96.8	48	46.5	100
96.3	44	42.4	»
97.7	57	55.6	100
96	62	59.5	100
»	»	»	100
96.2	70	67.4	100
»	»	»	100
96.1	40	38.5	100
95.6	42	40.2	100
95.5	58	55.4	100
95.1	70	66.6	»
	1109	975.4	2405

(1) Absorption.

Parmi les alcools polyatomiques qu'on a fait réagir jusqu'à présent sur l'acide oxalique déshydraté, l'érythrite est celui qui a donné, sans contredit, les résultats les plus nets. Le gaz produit, même à la fin, ne contenait encore que 4 à 5 pour 100 de gaz oxyde de carbone. Le résidu de la distillation de tous les acides formiques aqueux a été faible, 28 grammes, contenant encore 19 grammes d'acide formique. D'une manière constante, l'acide obtenu a été plus riche qu'avec les autres alcools polyatomiques, en sorte qu'il n'y a eu, dans chaque

phase, qu'une proportion insignifiante d'acide formique décomposé. *La propriété éthérifiante du résidu de l'opération était bien loin d'être épuisée, comme l'indiquent les derniers nombres du tableau.*

IV. *Acide formique cristallisable.* — On sait que cet acide pur et exempt d'eau peut se préparer en décomposant le formiate de plomb par l'hydrogène sulfuré « *en chauffant doucement le formiate, pendant que le gaz passe sur ce sel* » (Gerhardt, t. I^er^. p. 227); on sait aussi que j'ai indiqué la substitution du formiate de cuivre au formiate de plomb, la décomposition du sel de cuivre déshydraté ayant lieu plus facilement par l'hydrogène sulfuré, et indiqué de plus l'emploi de l'acide oxalique déshydraté pour concentrer successivement l'acide formique, et l'amener à l'état cristallisable (1). Les expériences qui précèdent conduisent à un quatrième et nouveau mode d'obtention de l'acide formique cristallisable; et en effet, le titre élevé, 98, de l'acide formique provenant de l'érythrite, m'a permis d'obtenir *directement* cet acide, par une distillation ménagée. C'est là un résultat digne d'être remarqué, et que ne pouvait faire prévoir l'hypothèse de la génération synthétique de l'acide formique au moyen de l'oxyde de carbone et de l'eau de l'acide oxalique, sous l'influence catalytique de la glycérine.

Ces recherches sont continuées à l'Ecole centrale.

NOTE SUR LE DOSAGE DE LA CAFÉINE

La solubilité et le point de fusion de cette substance.

Par M. A. Commaille,
Pharmacien en chef de l'hôpital militaire de Marseille.

MÉMOIRE ENVOYÉ PAR L'AUTEUR.

Le dosage de la caféine, malgré des essais nombreux, a présenté jusqu'alors une certaine difficulté. Les procédés sont trop longs. Voulant doser la caféine dans les nombreuses variétés de café qui arrivent à Marseille de tous les lieux de production (il est arrivé à Marseille, en 1874, plus de 20 millions de kilogrammes de cette substance, près du tiers de ce qui arrive dans toute la France), j'ai essayé toutes les méthodes indiquées et en particulier le procédé de Meulder, modifié par M. Weyrich (2). J'ai collé, comme il le recommande, le décocté aqueux, pour activer la filtration. La filtration se fait, en effet, fort bien dans les premiers temps, mais bientôt elle n'a plus lieu qu'avec une extrême lenteur. C'est une difficulté presque insurmontable; les liquides s'altèrent vite quand la température est élevée. Il faut y renoncer.

J'ai obtenu des résultats excellents et prompts par le procédé que je vais décrire et dont les résultats numériques seront donnés dans un travail sur le café.

J'opère sur 5 grammes seulement de café non torréfié, pulvérisé dans un mortier de porcelaine et passé au tamis de soie n° 60. Cette poudre est intimement mêlée au pilon avec 1 gramme de magnésie calcinée. Avec cette poudre et un peu d'eau, je forme une pâte presque ferme, qui devient de suite jaune, puis d'un vert foncé au contact de l'air. Cette pâte est abandonnée pendant vingt-quatre heures, en la triturant de temps en temps. Elle est alors étalée sur une soucoupe qui est placée sur l'eau bouillante. En très-peu de temps on a une masse solide qui est triturée dans un mortier de fer et tamisée comme le café. Cette poudre verte est introduite dans un petit ballon et traitée comme l'indique Lieventhal, à trois reprises, qui suffisent à l'épuisement, par du chloroforme anhydre (100 grammes pour les trois fois), qu'on porte à l'ébullition pendant une demi-heure chaque fois, en plongeant le ballon dans l'eau maintenue chaude. Le chloroforme reflue dans le ballon en employant tout sim-

---

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1866, t. I, p. 10.

(2) Voir *Moniteur scientifique*, 1874, p. 1013.

plement le réfrigérant de Liebig rempli d'eau et dont on a relevé l'extrémité opposée à celle où est attaché le ballon.

Le chloroforme refroidi est filtré en recouvrant l'entonnoir, et, cette fois, la filtration est des plus rapides. Le liquide, parfaitement incolore, est reçu dans un ballon ayant le col du même diamètre que celui qui a servi à l'épuisement, afin qu'il puisse s'adapter sans encombre au bouchon fixé au réfrigérant. On distille le chloroforme en renversant l'appareil réfrigérant, c'est-à-dire en abaissant tout simplement l'extrémité qui, tout à l'heure, était relevée.

Quand le chloroforme est évaporé, on détache le ballon et on chasse les dernières parties de liquide en introduisant dans le goulot la douille d'un soufflet, qu'on fait jouer en maintenant le ballon dans l'eau bouillante.

Il reste dans le ballon une matière à peine colorée, assez volumineuse, formée de matières grasses et cireuses et de caféine, qui cristallise sur les parois du ballon et qui présente à la loupe de longues aiguilles.

On verse de l'eau dans le petit ballon, comme le fait Lieventhal ; mais pour que la masse grasse soit facilement détachée et délayée, j'ajoute 10 grammes de verre pilé, lavé à l'acide chlorhydrique et de la grosseur de la poudre qui sert à sécher l'encre, ce qui coupe court aux reproches de Wurthner sur la difficulté qu'il y a d'épuiser le résidu chloroformique de la caféine qu'il contient. On chauffe ce mélange en l'agitant continuellement sur la flamme d'une lampe à esprit de vin. Ici, un phénomène particulier se présente fort souvent sans que j'aie pu y trouver une explication et le produire à volonté. Quand l'eau entre en ébullition, on ferme le flacon avec du liége et on secoue vigoureusement ; les parois se nettoient parfaitement et souvent toute la matière grasse vient s'agglutiner au verre pilé en produisant de petites boules ; d'autres fois, l'huile flotte à la surface du liquide. On jette sur un filtre mouillé le liquide qui est reçu dans une capsule tarée. En renouvelant trois fois l'action de l'eau bouillante, on enlève toute la caféine. En évaporant l'eau au bain-marie, il reste la caféine blanche et cristallisée, qu'on n'a plus qu'à peser, après avoir laissé séjourner la capsule sur l'acide sulfurique pendant quelques heures.

J'ai dosé ainsi la caféine dans quatre-vingts cafés. Il s'établit bientôt un roulement qui fait que plusieurs opérations marchent simultanément.

Quant à moi, j'avais une double batterie de chaque objet, de manière que chaque partie de l'opération était en train pour deux cafés différents. J'aurais donc pu doser mes quatre-vingts cafés en quarante jours. Par mon procédé, pas de liqueur visqueuse qui ne filtre pas, action de la magnésie sur le café à une température ne dépassant pas celle de l'ébullition du chloroforme, usage presque indéfini de ce même chloroforme, et, comme résultat final, de la caféine blanche et cristallisée.

§ 1er. — Solubilité de la caféine.

Les auteurs ne s'entendent pas sur la solubilité de la caféine.

Selon Pfaff, rapporté par Berzelius, la caféine se dissout dans 50 parties d'eau. Elle n'est pas très-soluble dans l'alcool anhydre, mais elle se dissout facilement dans l'alcool de 70 à 80 degrés. L'éther et l'huile de térébenthine ne la dissolvent pas.

Le chiffre que l'on rencontre le plus souvent est pour l'éther $= \frac{1}{194}$, c'est-à-dire que, pour dissoudre 1 gramme de caféine, il faut 194 grammes d'éther, ou autrement 100 grammes d'éther dissolvent 0gr.515 de caféine.

Dorvault dit, dans l'*Officine* (8e édition), que la caféine est soluble dans 98 parties d'eau, 97 d'alcool et 194 d'éther. Je n'ai pu trouver l'origine de ces chiffres copiés par d'autres. D'après Aubert et Haasse, Lieventhal, le meilleur dissolvant de la caféine est le chloroforme.

Voici les chiffres que j'ai obtenus avec la caféine extraite du thé :

1° *Solubilité de la caféine dans l'eau à la température de* 15 *à* 16 *degrés.*

15 grammes de solution saturée ont donné 0gr.2295 de caféine séchée à la vapeur d'eau bouillante (c'est-à-dire contenant 8.4 pour 100 d'eau), soit, pour 100, 1gr.53.

24gr.1 de liquide saturé ont donné 0gr.3400 de caféine, soit, pour 100, 1.41. En moyenne : 1.47. Coefficient de solubilité $= \frac{1}{68}$, soit, solubilité pour la caféine anhydre $C^{16}H^{10}Az^4O^4$, 1.346 pour 100. Coefficient $= \frac{1}{742}$.

La caféine, séchée à l'eau bouillante, se gonfle énormément au contact de l'eau froide.

Solubilité de la caféine dans l'eau à 65 degrés.

Je n'ai pu opérer à l'ébullition, faute de caféine.

23gr.2 de solution saturée ont donné 7.707 de caféine séchée sur l'eau bouillante, soit, pour 100, 49.73. Coefficient de solubilité $= \frac{1}{2.01}$ ou $\frac{1}{2}$, soit, pour la caféine anhydre, solubilité pour 100 d'eau à 65 degrés, 45.55, soit coefficient $= \frac{1}{2.19}$.

Si la solubilité de la caféine augmentait régulièrement avec la température, la ligne de solubilité serait droite, et, par degré, la solubilité augmenterait ou diminuerait de 0.9664. Dès lors, au-dessous de 12 degrés, l'eau ne dissoudrait plus de caféine, ce qui est inexact, tandis qu'à 100 degrés, 100 grammes d'eau en dissoudraient 83gr.554. La solubilité est donc représentée par une ligne courbe, et on ne peut connaître la solubilité de cette substance à un degré donné par simple interpolation.

2° *Solubilité de la caféine dans l'alcool absolu à la température de 15 à 16 degrés.*

10 grammes de solution saturée ont donné 0gr.061, soit, pour 100, 0gr.61.
21gr.5 de solution saturée ont donné 0.130 de caféine séchée sur l'eau bouillante, soit, pour 100, 0.608, et, en moyenne, 0.610, soit coefficient $= \frac{1}{164.7}$.

Solubilité dans l'alcool absolu bouillant.

20 grammes de solution saturée et bouillante ont donné 0gr.606 de caféine, et, pour 100, 3.124, soit coefficient de solubilité $= \frac{1}{32}$.

Ici la caféine est anhydre. La solution, saturée à l'ébullition, se prend en masse cristallisée par le refroidissement. Il ne s'en écoule pas de liquide, mais, par la chaleur, tout redevient fluide.

3° *Solubilité dans l'alcool à 85 degrés, à 15-16 degrés.*

20 grammes de solution saturée ont donné : caféine séchée sur l'eau bouillante $=$ 0.492, soit, pour 100, 2.509. Coefficient de solubilité $= \frac{1}{40}$, soit, pour la caféine anhydre, 2.299 pour 100, et coefficient $= \frac{1}{44.4}$.

4° *Solubilité dans l'éther ordinaire du commerce, à 62 degrés, non rectifié à 15-16 degrés.*

10 grammes de solution saturée ont donné 0.021 de caféine, soit, pour 100, $=$ 0.210. Coefficient $= \frac{1}{476}$; et en caféine anhydre, 0.19, et coefficient $= \frac{1}{526}$.

Nota. — La solubilité doit être encore plus faible, l'éther ayant laissé des impuretés mêlées à la caféine. La caféine, dissoute par l'éther, se gonfle énormément quand on la met dans l'eau.

5° *Solubilité dans l'éther purifié par lavage à l'eau et distillation sur de la chaux (éther anhydre et sans alcool).*

La pureté de la caféine influe d'une manière prodigieuse sur sa solubilité dans l'éther, comme les trois expériences suivantes vont le démontrer. La caféine que j'ai employée dans

toutes ces expériences provenait du thé hyswen ; elle était remarquablement cristallisée, très-blanche, sauf l'extrémité de quelques houppes qui était un peu jaune. Comme j'employais toujours la même caféine en excès, elle allait se purifiant de plus en plus.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

(A la température de 15 degrés.)

10 grammes d'éther saturé ont donné 0.022 de caféine, soit, pour 100, 0.220,

et coefficient $= \frac{1}{454}$.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE.

(En employant la caféine en excès, purifiée par ce premier lavage à l'éther anhydre. Température : 17 degrés.)

8gr.3 de liquide saturé ont donné : caféine, 0.011, soit, pour 100, 0.1326.

Coefficient $= \frac{1}{754}$.

La caféine qui reste après l'évaporation est encore impure.

TROISIÈME EXPÉRIENCE.

(Température : 15 à 16 degrés. Le contact de l'éther et de la caféine, purifiée une seconde fois par la deuxième expérience, est maintenu pendant cinq jours en agitant de temps en temps.)

8 grammes de liquide saturé ont donné 0.0035 de caféine, soit, pour 100, 0.0437.

Coefficient $= \frac{1}{2288}$.

Nous voici bien loin de $\frac{1}{194}$ qu'on trouve dans les livres.

Solubilité dans l'éther anhydre bouillant.

10 grammes de cette solution, contenant encore des parcelles de caféine non dissoute, ce qui donne un nombre un peu trop élevé, ont donné 0.0361 de caféine, soit, pour 100, 0.361. Coefficient $= \frac{1}{277}$.

Dans ces expériences, on obtient de la caféine anhydre.

6° *Solubilité dans le chloroforme pur.*

(Température : 15 degrés.)

9 grammes de solution ont donné 1.033 de caféine anhydre, soit, pour 100, 12.97.

Coefficient $= \frac{1}{7.72}$.

Solubilité dans le chloroforme bouillant.

16gr.4 de solution saturée ont donné 2.621 de caféine anhydre, soit, pour 100, 19.021.

Coefficient $= \frac{1}{5.25}$

7° *Solubilité dans le sulfure de carbone purifié, à 15 degrés.*

(Le contact a été maintenu pendant vingt heures, avec agitation.)

35 grammes de liquide saturé ont donné 0.0205 de caféine, soit, pour 100, 0.0585.

Coefficient $= \frac{1}{1709}$,

avec une légère surcharge due à des parcelles de caféine non dissoutes, et à un peu d'impuretés. La caféine obtenue comme résidu est un peu jaunâtre.

La durée du contact est ici d'une grande importance. En effet, après un contact d'une demi-heure seulement, 29.5 de solution ont donné 0gr.0055 de caféine, soit, pour 100, 0.0183, et coefficient $\frac{1}{5464}$.

Solubilité dans le sulfure de carbone bouillant.

16gr.3 de solution saturée ont donné 0.074 de caféine, soit, pour 100, 0.454.

$$\text{Coefficient} = \frac{1}{220},$$

avec une petite surcharge due à des parcelles non dissoutes. Par le refroidissement du sulfure, de nombreux cristaux de caféine se forment.

8° *Solubilité dans l'essence de pétrole* (essence à détacher) *bouillant de* 98 *à* 150 *degrés.*
Hydrures d'heptyle, d'octyle et de nonyle.

(Contact pendant vingt-quatre heures. Température : 15 à 16 degrés.)

18 grammes de solution ont donné 0.0045 de caféine, contenant une quantité notable de matière non volatile à l'eau bouillante et provenant du pétrole, soit, pour 100, 0.025,

et coefficient $= \frac{1}{4000}$,

nombre encore trop élevé à cause de la surcharge due aux impuretés.

TABLEAU RÉSUMANT LA SOLUBILITÉ DE LA CAFÉINE.

DISSOLVANTS	100 GRAMMES DE LIQUIDE DISSOLVENT A 15-17 DEGRÉS EN CAFÉINE		COEFFICIENT DE SOLUBILITÉ A 15-17 DEGRÉS DE LA CAFÉINE		100 GRAMMES DE LIQUIDE DISSOLVENT A L'ÉBULLITION EN CAFÉINE		COEFFICIENT DE SOLUBILITÉ A L'ÉBULLITION EN CAFÉINE	
	Hydratée.	Anhydre.	Hydratée.	Anhydre.	Hydratée.	Anhydre.	Hydratée.	Anhydre.
Chloroforme	»	12.97	»	$\frac{1}{7.72}$	»	19.02	»	$\frac{1}{5.25}$
Alcool à 85 degrés	2.51	2.30	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{44.4}$	»	»	»	»
Eau (1)..............	1.47	1.35	$\frac{1}{68}$	$\frac{1}{74.2}$	49.73	45.55	$\frac{1}{2.01}$	$\frac{1}{2.19}$
Alcool absolu	»	0.61	»	$\frac{1}{164.7}$	»	3.12	»	$\frac{1}{32}$
Éther du commerce ...	0.21	0.19	$\frac{1}{476}$	$\frac{1}{526}$	»	»	»	»
Sulfure de carbone ...	»	0.0585	»	$\frac{1}{1709}$	»	0.454	»	$\frac{1}{220}$
Éther purifié anhydre.	»	0.0437	»	$\frac{1}{2288}$	»	0.36	»	$\frac{1}{277}$
Essence de pétrole	»	0.025	»	$\frac{1}{4000}$	»	»	»	»

(1) L'eau était à 65 degrés seulement et non bouillante.

Si le meilleur dissolvant de la caféine, à froid, est le chloroforme, à l'ébullition l'eau est de beaucoup le meilleur dissolvant.

On voit que les nombres qui sont relatés ici diffèrent totalement de ceux qui sont admis.

J'ai trouvé solubilité dans l'eau $= \frac{1}{68}$ au lieu de $\frac{1}{98}$; solubilité dans l'alcool $\frac{1}{164}$ au lieu de

$\frac{1}{97}$ et solubilité dans l'éther $\frac{1}{2288}$ au lieu de $\frac{1}{194}$. Il est à présumer que les auteurs ont agi avec des liquides ou des caféines impurs.

§ 2. — Point de fusion de la caféine.

J'ai trouvé dans les auteurs des points de fusion bien différents indiqués pour la caféine.

Le *Dictionnaire de Chimie* dit que la caféine fond à 178 degrés et se sublime à 185 degrés.

Strecker (1) indique la fusion à 234-235 degrés.

Cauvet (2) dit que la caféine fond à 178 degrés et se sublime à 384 degrés.

D'après Peligot (3), la théine ne se vaporise qu'à 384 degrés.

Payen se contente de dire que la caféine est fusible à chaud et volatile sans résidu.

Le *Traité* de Pelouze et Fremy indique que la caféine est fusible et volatile à 178 degrés.

Riche dit qu'elle fond à 180 degrés et est volatile.

Selon Regnault, elle fond vers 180 degrés et se volatilise au-dessus de 300 degrés.

On lit dans Wurtz qu'elle fond à 178 degrés et se sublime sans altération à une température plus élevée.

Les *Éléments de chimie* de Millon donnent le chiffre de 177 degrés pour la fusion et 384 degrés pour la volatilisation.

Aucun de ces auteurs n'indique le thermomètre employé ; on en conclut que c'est le centigrade.

Ainsi, le point de fusion adopté est généralement à 178 degrés ; seul, Strecker indique de 234 à 235 degrés.

Le point de volatilisation varie de 178 degrés (point de fusion), selon Pelouze et Fremy, à 384 degrés, nombre généralement adopté.

Il est certain, pour moi, que le nombre 178 représente *non point des degrés centigrades, mais des degrés Réaumur.* En effet, 178° Réaumur = 222°.5 centigrades, et 180° Réaumur, nombre indiqué par Regnault, correspondent à 225° centigrades. Ces chiffres se rapprochent de celui de Strecker 234-235 degrés.

Voici le nombre que j'ai trouvé comme étant le point de fusion de la caféine. Malheureusement, je ne puis affirmer l'exactitude, à ces températures élevées, des trois thermomètres que j'ai employés.

Deux de ces thermomètres marquent 0 degré dans la glace fondante. Plongés à la même hauteur dans le bain d'huile qui devait me servir pour la fusion de la caféine, ils marchent d'accord de 0 à 25 degrés, puis tantôt l'un, tantôt l'autre avance d'un demi-degré jusqu'à 140 degrés.

Ils sont d'accord à 157°.5, mais à partir de 200 degrés B avance sur A de 2 degrés à 2°.$^1/_2$. J'ai cherché à savoir lequel des deux donnait la température véritable. Pour cela, je les ai comparés à un thermomètre-étalon venant de chez Salleron et divisé en cinquièmes de degrés. Ce dernier instrument marque + 0°.4 dans la glace fondante. Malheureusement, il ne monte qu'à + 135 degrés.

Le thermomètre A marche d'accord avec l'étalon, à une fraction de degré près, jusqu'à 45 degrés ; puis, à 66 degrés, A avance d'un demi-degré. Cette avance est de 1°.5 à 100 degrés, et de 1 degré seulement à 127 degrés ; puis, jusqu'à 135 degrés, cette avance oscille de 1 degré à 1°.$^1/_2$.

Avec le thermomètre B, l'étalon donne les résultats suivants : Accord à 25 degrés ; — à 66 degrés, B avance de 0°.5 ; — à 98 degrés, il avance de 1°.5. L'avance se maintient avec des oscillations de 1 degré à 1°.$^1/_2$ jusqu'à 135 degrés.

Il résulte que les deux thermomètres que j'ai employés avaient une avance de 1 degré à 1°.$^1/_2$ sur le thermomètre-étalon jusqu'à 135 degrés. Mais je ne sais si, plus haut, cette avance se maintenait pour les deux thermomètres ou pour un seul.

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, 1861, 3e série, t. LXII, p. 363.

(2) *Nouveaux éléments d'histoire naturelle.*

(3) *Annales de chimie et de physique*, 1844, 3e série, t. II, p. 139.

Revenons à la caféine après ces explications nécessaires.

J'ai opéré sur deux caféines très-blanches et cristallisées plusieurs fois, provenant du thé Hyswen, l'autre du café. Chacune d'elles était déposée en petite quantité au fond d'un tube long de 20 centimètres en verre très-mince. Un thermomètre était placé avec la caféine au fond de chacun de ces tubes. Ceux-ci plongeaient dans le bain d'huile de l'aleuromètre de Boland, à 2 centimètres du fond de la petite chaudière, qui était chauffée lentement à l'esprit de vin, en arrêtant le chauffage de temps à autres.

A 178° centigrades, il n'y a nulle trace de fusion; la caféine a dégagé de l'eau. Vers 180-182° centigrades, elle commence à se sublimer en cristallisant dans la partie froide des tubes. Cette sublimation est de plus en plus considérable jusqu'au point de fusion des deux caféines, qui a lieu exactement au même moment; pour le thermomètre A de 228 à 229 degrés et pour le thermomètre B de 229°.5 à 230°.5. Si on corrige ces deux thermomètres d'après les indications incomplètes fournies par l'étalon, on trouve qu'au thermomètre A la fusion a lieu de 226°.5 à 227°.5 et de 228 à 229 degrés au thermomètre B. On peut prendre la moyenne de ces nombres comme ne s'écartant pas sensiblement de la vérité; on voit alors que la caféine fond à 228°.3 centigrades, nombre qui se rapproche dè celui de Strecker, 232 degrés : soit à 182°.6 Réaumur. Si le thermomètre B était exact, le point de fusion serait reporté à 229°5-230°.5.

A ce degré, la caféine ne bout pas quoiqu'elle se sublime depuis longtemps. Je n'ai pu déterminer le point d'ébullition, faute d'un instrument propre à donner les températures supérieures à l'ébullition du mercure. Je ne puis donc dire si le nombre le plus élevé indiqué par les auteurs, 384 degrés, indique des degrés centigrades ou Réaumur.

Sur la manière de séparer la cholestérine des matières grasses.

Par A. Commaille.

On éprouve souvent de la difficulté à séparer la cholestérine des matières grasses. On lit souvent dans les analyses : « Matières grasses et cholestérine », parce qu'on n'a pas pu isoler celles-ci de celles-là. Voici un procédé qui m'a parfaitement réussi. Il est basé sur la propriété que possède la cholestérine de résister à l'action des alcalis même concentrés et bouillants.

J'avais à rechercher si la matière huileuse extraite d'un foie malade ne contenait pas de cholestérine, matière qui avait été enlevée à l'aide de l'éther ordinaire et qui se dissolvait entièrement dans l'alcool à 85 degrés.

Pour enlever la cholestérine, j'ai saponifié la matière grasse par la soude caustique et, après refroidissement et dissolution de la masse savonneuse dans l'eau, j'ai agité avec de l'éther. Celui-ci, séparé et évaporé, a donné de nombreuses lames de cholestérine.

La séparation de ces substances, souvent impossible, devient ainsi des plus nettes.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 18 octobre. — M. l'amiral Paris, en présentant à l'Académie le volume de la *Connaissance des temps* pour l'année 1877, fait remarquer que cette 199e partie des éphémérides astronomiques, commencées par Picard en 1679, a reçu de nombreuses améliorations, surtout pour les années 1876 et 1877. Ce volume présente maintenant un nombre de pages double de celui qu'il contenait il y a une vingtaine d'années. Aussi, après avoir été dépassé par le *Nautical almanac*, publié en Angleterre, il est devenu son égal.

Ce serait omettre un des faits les plus importants, relativement au volume présenté, que de ne pas mentionner les difficultés malgré lesquelles M. Lœwy est arrivé à un aussi beau résultat.

Le Bureau des longitudes se trouvait sans local; ses instruments, ses livres étaient dis-

persés; M. Lœwy n'avait pas un ouvrage à consulter. Heureusement cet état commence à cesser. Le Bureau possède un local convenable; il vit maintenant dans le giron de l'Institut; ses calculateurs sont réunis, ses livres le seront bientôt, et l'on peut compter que, après avoir augmenté la *Connaissance des temps* pendant une période de luttes et de difficultés diverses, le Bureau des longitudes continuera à fournir aux astronomes et aux marins des éphémérides aussi exactes que complètes.

— M. MOUCHEZ ajoute à son tour : « Depuis l'année 1862 et surtout pendant ces dernières années, la *Connaissance des temps* s'est entièrement transformée; les tables sont beaucoup plus étendues, plus nombreuses et plus exactes; on y trouve, en outre, de grandes facilités, pour les calculs de l'astronomie nautique, dans des tables et des colonnes auxiliaires, et les navigateurs signaleraient difficilement aujourd'hui quelque amélioration notable à y introduire. Les critiques qu'on élève encore contre nos éphémérides ne sont donc pas justifiées. On a, sans doute, signalé quelques erreurs de chiffres (la *Connaissance des temps* fourmille de fautes, avait dit le chanoine de Saint-Denis, mais c'était par suite d'une TRÈS-GROSSE CALOMNIE, a-t-il reconnu lui-même, voir *Moniteur scientifique* novembre, page 1069), mais elles sont peu nombreuses, de peu d'importance et ordinairement faciles à reconnaître quand on a précisément besoin du nombre erroné, parce qu'elles sont toujours des fautes matérielles de typographie ; une partie notable du faible budget de la *Connaissance des temps* est employée aux corrections et aux révisions des épreuves; pour faire disparaître ces dernières fautes, il faudrait multiplier encore les corrections et les révisions. Ce n'est plus qu'une question de budget. »

— Nouveaux théorèmes relatifs à des conditions d'égalité de grandeur de segments rectilignes sur les tangentes des courbes géométriques, d'ordre et de classe quelconques; par M. CHASLES.

— Treizième Note sur la conductibilité électrique des corps médiocrement conducteurs; par M. Th. DU MONCEL. — Cette *treizième* Note de l'auteur nous fait penser à la *neuvième* Note de M. Chevreul sur le guano qui n'a pas eu de suite depuis le 3 août 1874. A quand donc la fin promise par l'infatigable chimiste?

— Sur la trépanation et l'évidement des os longs, dans les cas d'ostéite à forme névralgique; par le docteur GOSSELIN.

— Chute d'une météorite survenue le 12 mai (30 avril, vieux style) 1874, à Sevrukow, district de Belgorod, gouvernement de Koursk. Notice de M. DAUBRÉE.

— De la théorie carpellaire d'après les Iridées (2e partie); par M. A. TRÉCUL.

— Sur le pouvoir rotatoire du quartz dans le spectre ultrà-violet. Note de M. CROULLEBOIS.

— Sur les lois qui régissent les réactions de l'addition directe. Note de M. V. MARKOVNIKOFF, présentée par M. WURTZ.

— Sur un cas d'oxydation à froid de l'acide acétique, dans les liquides neutres ou faiblement alcalins, en présence des azotates et des phosphates de soude et de potasse. Note de M. MÉHAY.

— Procédé pour obtenir le refroidissement artificiel de masses d'air considérables, par le contact avec un liquide refroidi. Note de MM. MIGNON et ROUART.

« Voici le problème qui nous avait été posé : Il s'agissait de maintenir, pendant les chaleurs de l'été, à une température de 12° centigrades au-dessus de zéro, un bâtiment industriel appartenant à la manufacture royale de bougies de Hollande, à Amsterdam. Ce bâtiment avait 50m.20 de long, 14m 54 de large et 4m.18 de haut, soit un volume de 3,051 mètres cubes. Dans ce bâtiment, on introduit journellement 15,000 kilogrammes d'huile chaude à 60 degrés, et il s'y produit des cristallisations d'acide stéarique. Il est difficile de se rendre compte, par le calcul, des éléments essentiellement variables qui sont apportés par les rentrées d'air et toute autre cause de réchauffement résultant d'un service industriel; nous nous bornerons donc simplement à l'énoncé des faits suivants.

Nous avons employé, comme liquide refroidisseur, une solution concentrée de chlorure de calcium sur laquelle nous avons agi au moyen d'un appareil réfrigérant, à solution ammoniacale, produisant environ 60,000 calories négatives à l'heure. L'air a été mis en mouvement par un ventilateur déplaçant 20,000 mètres cubes d'air en une heure. Nous l'avons

constitué avec un grand cylindre, isolé le mieux possible, muni d'un axe central sur lequel sont des plateaux susceptibles de recevoir un mouvement de rotation et passant dans l'intervalle de disques fixés aux parois du cylindre. Si l'on fait arriver du liquide sur le plateau supérieur de cet appareil, la force centrifuge le projette contre les parois du cylindre, et les disques des parois le ramènent sur le second plateau, où il subit une nouvelle dispersion; de cette façon, on produit une cascade continue de liquide très-divisé.

L'échange de température se fait très-bien, et l'air, pris dans la pièce à refroidir par le ventilateur, refoulé à travers le cylindre refroidisseur, retourne dans sa première enceinte après avoir abaissé sa température d'environ 10 degrés.

Ainsi les 20,000 mètres cubes où les 26,000 kilogrammes d'air qui traversent l'appareil lui empruntent, en une heure,

$$26{,}000 \times 0{,}23 \times 10 \text{ calories} \quad \text{ou} \quad 59{,}800 \text{ calories.}$$

On a pu ainsi maintenir, pendant la première quinzaine de septembre (qui, comme on le sait, a été fort chaude), la température du vaste magasin dont nous avons parlé entre 12 et 13° centigrades.

Il est à remarquer que la solution de chlorure de calcium subissait un affaiblissement de degré, provenant de l'humidité abandonnée par l'air qui la traversait, résultat qui peut avoir une grande importance dans certains cas.

— Sur la génération sexuelle des vorticelliens; par M. Balbiani.

— On avait reproché à M. Mouchot de ne pas avoir rappelé dans sa communication sur les applications de la chaleur solaire ce que les anciens avaient fait avant lui, et M. Buchwalder, entre autres, lui citait un passage de Plutarque. Or, M. Mouchot envoie à l'Académie l'ouvrage publié par lui en 1869, et intitulé : La *chaleur solaire et ses applications industrielles* et où on peut lire le passage de Plutarque. — Possédant le volume en question dans notre bibliothèque, nous avons lu en effet, à la page 17, chapitre V, de ce livre publié chez Gauthier-Villars, les lignes suivantes : « Au reste, un passage de Plutarque nous apprend qu'à Rome on se servait de miroirs ardents pour rallumer le feu sacré quand il venait à s'éteindre; et comme le culte de Vesta était antérieur, en Italie, même à la fondation de Rome, il est à supposer que le rite en question avait également une origine fort ancienne. »

Qui sera bien capot ici? nous pensons que ce sera l'érudit M. Buchwalder, qui critique un auteur, sans savoir même ce qu'il a publié. — Un peu moins de Plutarque, Monsieur, et un peu plus de connaissance de notre époque.

— Carte magnétique de la France, pour 1875. Note de M. Marié-Davy, présentée par M. Mouchez.

— Observations des Perséides, faites le 10 août 1875, à Spoix (Côte-d'Or). Note de M. Gruey, présentée par M. Puiseux.

— Sur une pile au chlorure d'argent composée de 3,240 éléments. Note de MM. Warren de la Rue et H. W. Muller. — Cette pile dégage 214 centimètres cubes de mélange gazeux par minute, lorsque le courant traverse un mélange de 1 volume d'acide sulfurique et 8 volumes d'eau, dans un voltamètre ayant une résistance de 11 Ohms.

La distance explosive de la pile, entre des électrodes de cuivre terminées, l'une en pointe, l'autre par une surface plane, est, dans l'air et avec 1,080 éléments chargés avec du chlorure de sodium, de 0,096 à 0,1 de millimètre; quand on a ajouté 1,080 éléments chargés avec du chlorure d'ammonium, la distance a été de 0,629 de millimètre; en ajoutant encore 1,080 éléments chargés avec du chlorure d'ammonium, on a porté la distance à $1^{mm}.468$ et $1^{mm}.778$. Ces nombres donnent pour moyenne :

I.	1080	éléments............	$0^{mm}.098$
II.	2160	—	$0^{mm}.629$
III.	3240	—	$1^{mm}.623$

Les résultats de II et III sont à peu près dans le rapport de 4 à 9, ou en raison directe du carré du nombre d'éléments employés en série.

— Sur un cas de trépanation faite avec succès pour une ostéite à forme névralgique d'un os plat, le frontal. Note de M. Pingaud, présentée par M. Gosselin.

— Sur la fréquence des tremblements de terre relativement à l'âge de la lune. Note de M. Al. Perrey, présentée par M. Charles Sainte-Claire-Deville.

— Sur les secousses de tremblement de terre qui se sont fait sentir à la Martinique, et phénomènes électriques qui ont précédé chacune d'elles dans les fils télégraphiques, par M. R. Rivet.

Séance du 26 octobre. M. Fremy, Président de l'Académie, en ouvrant la séance, s'exprime comme il suit :

« L'Académie connaît déjà le coup douloureux qui a frappé le monde savant.

Le grand physicien anglais dont le nom est attaché aux progrès les plus importants de l'optique et de l'electricité (1), notre Associé étranger, sir Charles Wheatstone, qui était au milieu de nous il y a peu de jours, et que nous croyions alors plein de vie, vient de mourir à Paris, après une courte maladie.

Les Membres de l'Académie, profondément affligés par ce triste événement, ont voulu adresser, sur notre terre de France, les suprêmes adieux à l'illustre savant anglais.

Ce pieux devoir a été dignement rempli par deux de nos confrères, qui étaient les amis de M. Wheatstone, et qui avaient toute autorité pour faire apprécier ses beaux travaux.

M. Dumas, dont les soins ont adouci les derniers moments de l'illustre malade, a fait ressortir, avec une grande élévation de pensées, les découvertes extraordinaires du savant et les qualités de cœur du confrère éminent que nous perdons.

M. Tresca nous a rappelé, dans des paroles éloquentes, les conséquences de toute nature qui découlent des travaux de M. Wheatstone sur le stéréoscope, sur la vitesse de l'électricité, sur la télégraphie électrique, en un mot toutes ces conquêtes scientifiques qui ont reçu des applications si utiles et qui assurent au physicien anglais un nom impérissable.

L'Académie des Sciences, rendant de pareils hommages à une des plus grandes illustrations scientifiques de l'Angleterre, comme elle l'aurait fait pour un de nos éminents compatriotes, est restée fidèle à toutes ses traditions ; elle a donné à un peuple ami une nouvelle preuve de sa sympathie : elle a prouvé une fois de plus que la Science n'a pas de nationalité, qu'elle est de tous les pays, et qu'à la mort d'un savant comme sir Charles Wheatstone, notre Compagnie prend le deuil, comme la Société Royale de Londres.

— M. Milne Edwards présente à l'Académie la seconde partie du onzième volume de son ouvrage sur la *Physiologie et l'anatomie comparée de l'homme et des animaux.*

— De l'emploi des moyennes en physiologie expérimentale, à propos de l'influence de l'effeuillage des betteraves sur la production de la matière sucrée; par M. C. Bernard.

Voici une critique qui va bien étonner M. Viollette, partant d'un savant tout à fait en dehors de ses travaux, mais il faudra bien qu'il s'y résigne car la critique nous paraît complétement fondée.

M. Viollette, dit M. Claude Bernard, après avoir planté des betteraves de la même espèce dans le même carré de terrain, a fait subir trois forts effeuillages successifs aux betteraves de la moitié de son carré d'essai et a laissé l'autre moitié sans effeuillage. Il a fait ensuite l'examen comparatif des betteraves effeuillées et des betteraves non effeuillées, au point de vue de leur grosseur et de leur contenu pour 100 en sucre et en matières minérales. Il a trouvé ainsi que l'effeuillage a eu pour effet d'empêcher l'accroissemont des betteraves, de diminuer la quantité de la matière sucrée en augmentant celle des substances salines. Les betteraves non effeuillées renfermaient en moyenne 13,11 pour 100 de sucre, tandis que les betteraves effeuillées n'en contenaient que 10,54 pour 100.

Je m'attacherai principalement à cette diminution de sucre signalée par M. Viollette dans les betteraves effeuillées, parce que c'est ce fait qui lui sert de base pour penser que la matière sucrée se forme dans la feuille de la plante et non dans sa racine. Je n'insisterai pas sur la faible différence moyenne de 2gr.57 pour 100 à l'avantage des betteraves non effeuillées qu'a trouvée M. Viollette, et qui, je crois, pourrait encore être un peu réduite. C'est là un fait, d'ailleurs, de mince importance pour la question qui nous occupe. Ce que je veux

(1) Voir, dans ce numéro, page 1148, la Notice que nous consacrons aux travaux de ce savant. Dr Q.

surtout examiner, c'est la méthode de statistique suivie par M. Viollette, et montrer que l'emploi des moyennes l'a conduit à des conclusions qui, selon moi, sont tout à fait attaquables au point de vue physiologique. En effet, M. Viollette analyse, d'une part, trente-sept betteraves effeuillées, et, d'autre part, quarante betteraves non effeuillées; puis, au lieu de comparer la contenance en sucre pour chaque betterave à part, il procède comme on fait en statistique : il prend le nombre en bloc, calcule la moyenne pour ses deux séries de résultats, et trouvant que cette moyenne, pour les betteraves effeuillées, est légèrement inférieure à celle des betteraves non effeuillées, il en tire la conclusion que la matière sucrée de la betterave se fait dans la feuille; car autrement il ne comprendrait pas, dit-il, pourquoi l'effeuillage a fait baisser cette moyenne de la production sucrée. Cette conclusion, tout à fait indirecte, pourrait cependant, jusqu'à un certain point, paraître plausible si toutes les betteraves effeuillées, sans exception, s'étaient montrées plus pauvres en sucre que les betteraves normales non effeuillées; mais il est loin d'en être ainsi. Les nombres donnés par M. Viollette apprennent que les betteraves effeuillées ont été tantôt plus pauvres, tantôt plus riches que les betteraves non effeuillées. Ainsi il y a des betteraves effeuillées qui contiennent 12.66, 12.80 pour 100 de sucre, tandis que les betteraves normales non effeuillées n'en renferment que 10.26, 10.98 pour 100. Or, si, en comparant les betteraves effeuillées les plus pauvres en sucre avec les betteraves non effeuillées plus riches, on peut dire que l'effeuillage a amené la diminution du sucre, que dira-t-on quand on comparera au contraire des betteraves effeuillées plus riches en sucre avec des betteraves normales non effeuillées plus pauvres? Faudra-t-il admettre que l'effeuillage, dans ce dernier cas, a produit l'augmentation du sucre, et conclure que la matière sucrée se forme dans la racine de la plante? Evidemmen non : ces deux conclusions contradictoires ne seraient pas plus légitimes l'une que l'autre. C'est pourquoi je considère l'opinion de M. Viollette comme n'étant pas justifiée par les faits qu'il avance. »

Attrape ça, mon vieux.

« Il y a dix ans, dans mon *Introduction à l'étude de la Médecine expérimentale*, j'ai déjà eu occasion d'insister sur la nécessité d'exclure de la méthode expérimentale physiologique la méthode statistique, qui n'est au fond qu'une méthode empirique. Si j'y reviens à propos du travail de M. Viollette, c'est que ce sujet me préoccupe de nouveau et que je me propose d'en faire cette année encore l'objet de mon cours au Collége de France. Aujourd'hui que la méthode expérimentale est définitivement entrée dans la science des êtres vivants, les expériences se sont tellement multipliées qu'elles menaceraient d'encombrer la physiologie et la médecine, si l'on ne cherchait à les réduire par une critique attentive destinée à distinguer soigneusement les données de l'empirisme de celles de la science proprement dite.

L'empirisme précède la science. Il réunit les ensembles de faits trop complexes pour pouvoir être suffisamment analysés, il en généralise les résultats à l'aide des moyennes de la statisque. Toutefois les moyennes statistiques ne nous donnent que l'état des choses, elle ne nous expliquent rien; elles peuvent être utiles sans doute et recevoir des applications; mais, restant toujours empreintes d'une certaine quantité d'inconnu et d'indéterminé, elles ne peuvent jamais nous fournir que des conjectures, des probabilités; nous n'en pouvons tirer aucune certitude pour les cas particuliers. La science expérimentale, au contraire, en déterminant par l'analyse poussée aussi loin que possible, la condition simple et précise d'un phénomène particulier, nous en donne l'explication et la raison. Elle est l'expression même du déterminisme sctientifique et ne comporte plus ni exception, ni incertitude.

Je m'arrête, n'ayant pas, on le comprend, à m'étendre ici plus longuement sur ce point. Je me résume et je conclus.

Le travail intéressant de M. Viollette sur l'effeuillage des betteraves présente, au point de vue industriel, un degré d'importance qu'il ne m'appartient pas de juger; mais on ne saurait physiologiquement en rien déduire relativement à la question de savoir dans quelle partie de la betterave se forme la matière sucrée. C'est là ce que j'ai voulu prouver dans la Note que je viens d'avoir l'honneur de lire devant l'Académie. »

M. Frémy, à la suite de cette communication, présente les observations suivantes :

Les questions qui viennent d'être soulevées par notre savant confrère, M. Claude Bernard,

sont bien dignes de fixer l'attention des physiologistes et des chimistes. Elles m'intéressent particulièrement, car elles se rapportent à une partie d'un travail que nous présenterons à l'Académie, M. Dehérain et moi.

Dans ces recherches, qui font suite à celles que nous avons publiées l'année dernière, nous examinerons les modifications que les betteraves éprouvent, dans leur composition, par l'action des agents chimiques et sous l'influence de certaines pratiques agricoles. Nous donnerons, en outre, l'analyse des betteraves que nous avons soumises à plusieurs effeuillements, dans des expériences faites au Muséum et à Grignon.

On sait que notre savant confrère, M. Péligot, s'occupe aussi depuis longtemps de ces différentes questions. Des documents nouveaux seront donc apportés prochainement dans la discussion importante qui se prépare.

Ajoutons qu'il y a encore d'autres chimistes qui analysent la betterave et que cela ressemble presque à une épidémie.

— M. A. Trécul continue ses communications sur la théorie carpellaire d'après des Isidées.

— M. Charles Deville lit une note sur les dates que les météorites semblent affectionner dans leur chute. Le joli mois de mai paraît avoir leur préférence.

En effet, sur 157 chutes d'aérolithes donnant moyennement, pour chaque mois connu seulement, le nombre 13.1, le mois de mai seul en réunit 24, ou près du double. Sur 153 chutes dont on connaît le mois et sa date, elles donnent, pour trois jours quelconques de l'année, une moyenne de 1.2. Les 12, 13 et 14 mai réunissent, à eux seuls, 8 chutes, c'est-à-dire près de sept fois autant. Et il faut remarquer que la condition que les trois jours doivent être consécutifs diminuerait encore la probabilité, etc., etc.

— Sur le rendement des injecteurs à vapeur; pour M. A. Ledieu.

— Progrès réalisé, dans la question des atterrissages, par l'emploi de la méthode rationnelle, dans la détermination des marches diurnes des chronomètres; par M. de Magnac.

— Observations magnétiques faites à l'île Saint-Paul, en novembre et décembre 1874. Note de M. A. Cazin, présentée par M. Mouchez.

— Note sur les mousses des îles Saint-Paul et d'Amsterdam; par M. Em. Bescherelle.

— Liste des lichens recueillis par M. G. de l'Isle, aux îles Saint-Paul et d'Amsterdam, et description des espèces nouvelles; par M. Nylander.

— Nouveau tube spectro-électrique (fulgurateur modifié); par MM. B. Delachanal et A. Mermet.

— Sur les lois qui régissent les réactions de l'addition directe (suite); par M. Markovnikoff.

— L'industrie du nitrate de soude, ou *salitre*, dans l'Amérique du Sud. Note de M. V. l'Olivier. Nous comptons reproduire *in extenso* cette note intéressante, mais nous croyons devoir rappeler que déjà M. Antony Guyard a donné, sur la théorie de la formation des nitres au Pérou, où il est allé explorer lui-même les gisements, une note intéressante que l'on trouvera dans le numéro d'août 1874 du *Moniteur scientifique*.

— Recherches expérimentales sur le mécanisme des coagulations sanguines dans le traitement des varices par le simple isolement des veines. Note de M. A. Bergeron, présentée par M. Gosselin.

— Pathogénie et prophylaxie de la nécrose phosphorée. Note très-importante et nouvelle de M. E. Magitot, présentée par M. Gosselin.

— Note sur les altérations déterminées sur la vigne par le *Phylloxera vastatrix;* par M. Max. Cornu.

— Conservation des matières alimentaires; par M. A. Reynoso. — Depuis 1873, je m'occupe de la conservation des matières alimentaires par des procédés dont quelques-uns ont essentiellement pour principe l'emploi des gaz comprimés (air atmosphérique, oxygène, azote, hydrogène, etc.).

Je suis arrivé à conserver de la viande fraîche et saignante en gros morceaux (63 kilogrammes pour le bœuf), et pendant des périodes comprises entre un mois et trois mois et demi. Tant que la viande se trouve dans mes appareils, elle se conserve plus longtemps que la viande commune de boucherie. Pour le mouton, j'ai constaté ce fait très-remarquable, que

la viande, retirée des appareils et exposée à l'air libre, se dessèche lentement, et elle se conserverait alors indéfiniment.

La viande fraîche et saignante conservée par mes procédés se prête à tous les usages culinaires. On peut en faire du bouillon, des rôtis, etc. J'ai vu le sang couler de gros morceaux de bœuf, dépecés après quarante jours de conservation.

Quand elle a été exposée à l'action de l'oxyde de carbone, la viande subit une altération; elle prend une magnifique couleur, d'un rose très-vif. Au contraire, la conservation de la viande dans les autres gaz n'apporte aucun changement à sa couleur naturelle.

Ces expériences ont été poursuivies depuis deux ans sur une très-grande échelle et très-fréquemment renouvelées.

— M. le professeur E. Ador adresse des échantillons de viandes arrivant de Buénos-Ayres et conservées par le procédé de M. de Herzen.

Ce procédé consiste à mettre tremper les quartiers de viande, pendant vingt-quatre à trente-six heures, dans une solution renfermant, pour 100 parties, 8 de biborate de soude, 2 d'acide borique, 3 de salpêtre et 1 de sel; on embarrique en ajoutant un peu de ce liquide. Pour faire usage de la viande, il suffit de la mettre à tremper pendant vingt-quatre heures.

— Observations de la planète (149) découverte par M. Perrotin, à Toulouse (transmises par M. Le Verrier).

— Observation de la même planète faite à Paris; par MM. Henry, le 30 septembre.

— Observations de la planète (150) découverte par M. Watson, à Ann-Arbor (transmises par M. Leverrier).

— M. Ch. Sainte-Claire Deville annonce qu'il a reçu de M. Duvignau, pharmacien de la marine, en résidence à la Guadeloupe, une lettre qui confirme le fait qu'aucun des nombreux tremblements de terre éprouvés en septembre dernier, à la Martinique, n'a été ressenti à la Guadeloupe : circonstance fort intéressante assurément au point de vue géologique.

— M. le Secrétaire perpétuel signale un Mémoire de M. Fr. Guthrie, extrait du *Philosophical Magazine*, pour janvier 1875, portant pour titre : *Sur les solutions salines et l'eau adhérente.*

L'auteur pense avoir établi en particulier qu'il y a identité entre la température que l'on peut atteindre au moyen d'un mélange de glace et d'un sel quelconque, et celle qui est nécessaire et suffisante pour faire congeler le mélange du même sel avec l'eau.

— Expériences faites sur des tubes de Geissler, avec la pile au chlorure d'argent précédemment décrite. Note de MM. Warren de la Rue et H. V. Muller.

— Sur les nébuleuses spirales. Note de M. G. Planté.

— Note sur les relations observées, à Trévandrum, entre les résultats des observations magnétiques et la période des taches solaires; par M. J.-A. Broun.

— Note sur la carte hydrologique du département de Seine-et-Marne; par M. Delesse.

Séance du 2 novembre. — Détermination de la classe de courbes enveloppes qui se présentent dans les questions d'égalité de grandeur de deux segments faits sur des tangentes de courbes géométriques; par M. Chasles.

— Note sur la voiture à vapeur de M. Bollée, du Mans; par M. Tresca.

— Quatorzième Note sur la conductibilité électrique des corps médiocrement conducteurs; par M. Th. du Moncel.

— Sur le rendement des injecteurs à vapeur. Note de M. A. Ledieu (suite et fin).

— Sur les lois qui régissent les réactions de l'addition directe (suite). Note de M. L. Markovnikoff.

— De l'excitation électrique unipolaire des nerfs. Comparaison de l'activité des deux pôles pendant le passage des courants de pile. Note de M. A. Chauveau.

— Sur la disposition générale du système nerveux chez les mollusques gastéropodes pulmonés stylommatophores. Note de M. P. Fischer, présentée par M. Milne Edwards.

— M. A. Bonabry adresse un Mémoire relatif aux inondations et aux moyens de les prévenir.

— Sur la méthode de Cauchy, pour l'intégration d'une équation aux dérivées partielles du premier ordre. Note de M. P. Mansion, présentée par M. Hermite.

— De l'apparition des sels biliaires dans le sang et les urines, déterminée par certaines formes d'empoisonnements. Note de MM. V. Feltz et E. Ritter. — Dans ce Mémoire, qui sert de complément à leur travail sur l'action de la bile et de ses principes introduits dans l'organisme, les auteurs démontrent, par voie expérimentale, que les sels biliaires apparaissent dans le sang et les urines sous l'influence de certains poisons organiques et inorganiques, administrés d'une façon déterminée.

— M. Ch. Sainte-Claire Deville communique une lettre de M. F. Fouqué sur le volcan de Santorin. — Décidément ce volcan a une spécialité, c'est celle de mettre en vedette les noms réunis de MM. Sainte-Claire Deville et Fouqué.

— M. Aubergier, le consciencieux savant et très-soigneux doyen de la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand, envoie à M. Dumas, qui s'en montre très-heureux, les résultats obtenus, au moyen du sulfocarbonate de potassium, sur les vignes phylloxérées de Mézel.

M. Dumas, après avoir donné lecture à l'Académie de la lettre fort longue de M. Aubergier, lettre favorable à l'emploi de ce sel, ajoute les observations suivantes :

Les opérations effectuées dans toutes les localités qui ne sont pas encore entièrement envahies par le Phylloxera ont donné des résultats identiques avec ceux que M. Aubergier signale. A Villié-Morgon, M. Duclaux a observé les mêmes faits. A Saintes, MM. Girard et Boutin; à Maucey, M. Rommier; à Ludon, dans le Médoc, M. Mouillefert, sont arrivés aux mêmes conclusions. Il n'est pas nécessaire d'ajouter qu'il en a été de même à Cognac, puisque c'est du Comité de cette ville que sont parties les premières observations pratiques sur l'emploi des sulfocarbonates.

La confiance que ces sels m'avaient inspirée, d'après leur composition et leurs propriétés, se confirme donc, et leurs effets se résument dans les points suivants :

1° Partout où pénètrent la dissolution de ces sels ou les vapeurs qui s'en échappent, le Phylloxera est détruit.

2° La vigne n'en éprouve aucun mauvais effet; au contraire, l'aspect vert des feuilles et l'abondance du chevelu régénéré témoignent d'une reprise énergique de la végétation.

3° Si l'on rencontre parfois quelques rares Phylloxeras sur les points traités, ce sont de jeunes larves, très-agiles, voisines de la surface du sol, pouvant provenir des vignes d'alentour non traitées, ou de quelques œufs cachés dans les fissures du cep ou du terrain où ils se seraient trouvés à l'abri de l'action du toxique.

4° La vigne est débarrassée du Phylloxera, ou du moins ramenée au point où elle était quand l'insecte s'y est établi pour la premèire fois, ce qui lui permet de mûrir ses fruits et laisse au vigneron le temps de renouveler ce traitement.

Restent deux questions :

La première ayant pour objet de ramener les sulfocarbonates et spécialement le sulfocarbonate de potassium à leur prix vrai. Il appartient aux fabricants de produits chimiques de la résoudre. Si M. Dumas recommande plus particulièrement le sulfocarbonate de potassium, c'est qu'à côté de son action insecticide il en exerce une autre, comme excitant sur la vigne, qui paraît incontestable.

La seconde question s'adresse aux vignerons : elle a pour objet de déterminer le meilleur mode d'application des sulfocarbonates. Jusqu'ici on s'est attaché à l'emploi de ce sel dissous dans l'eau, parce qu'on opérait dans la belle saison, en vue de prévenir l'apparition et la diffusion des Phylloxeras ailés. Les traitements d'automne, d'hiver et de printemps peuvent être différents, et doivent supprimer l'emploi de l'eau ou le restreindre.

M. Dumas, en vue de favoriser les essais des praticiens dans cette double direction, a repris l'étude des sulfocarbonates dont les traits les plus essentiels avaient été si bien caractérisé par Berzélius (Enfin! ç'a été long, mais vaut mieux tard que jamais). Mais l'illustre chimiste suédois n'avait eu à s'occuper d'aucune des questions délicates que soulève leur emploi en agriculture, et spécialement de l'action qu'exercent sur leurs solutions étendues l'air, l'acide carbonique et les divers éléments du sol; il n'avait pas eu non plus à rechercher quels modes de préparation économique il y avait lieu de tenter pour les obtenir.

Ces questions sont très-attentivement examinées par M. Dumas, dans un Mémoire qu'il aura l'honneur de déposer sur le bureau de l'Académie. Il renferme le fruit d'une année d'un travail assidu, au moyen duquel M. Dumas, retenu à Paris, a essayé de concourir, pour sa part, aux recherches que les délégués de l'Académie poursuivaient avec tant de zèle au milieu des vignobles attaqués par le Phylloxera.

Séance du 8 novembre. — Découverte de deux nouvelles petites planètes faite à l'observatoire de Paris; par MM. Paul et Prosper Henry.

— Mémoire sur la mesure des affinités dans la réaction, l'une sur l'autre, de deux dissolutions, en prenant pour bases les forces électromotrices, par M. Becquerel.

— Sur les alcools qui accompagnent l'alcool vinique, par M. Isidore Pierre.

Plusieurs physiologistes viennent de constater, séparément, que les propriétés toxiques des alcools vinique, propylique, butylique et amylique sont d'autant plus tranchées que la molécule de l'alcool soumis à l'expérience est plus complexe ou plus condensée.

Or, nous avons constaté, M. Puchot et moi, que ces divers alcools se trouvent tous, en proportions notables, dans les trois-six, et surtout dans les produits de la fermentation des grains et des betteraves. Lorsque les deux derniers (acide butylique et acide amylique) s'y trouvent en proportions un peu notables, le goût du trois-six s'en trouve considérablement déprécié, et les consommateurs qui absorbent les eaux-de-vie provenant du coupage de pareils trois-six doivent avoir le sens du goût dépravé, pour ne pas tenir compte des avertissements qu'a dû leur donner bien des fois leur palais. C'est donc, pour ainsi dire, avec connaissance de cause qu'ils s'empoisonnent chaque jour, surtout avec l'alcool amylique.

Mais il n'en est pas de même avec l'alcool propylique; j'ai fait déguster un jour, par six ou sept personnes compétentes, deux échantillons d'un même alcool de très-bon goût, dont l'un était pur de tout mélange, et dont l'autre contenait 1 ou 2 et même jusqu'à 3 pour 100 d'alcool propylique ajouté par moi; les avis ont été partagés, si bien que la plupart de mes dégustateurs ont donné la préférence au mélange.

Il y aurait maintenant intérêt à chercher, au point de vue de la salubrité, les proportions approximatives d'alcools étrangers (butylique et surtout propylique) qui peuvent se trouver dans certains trois-six versés dans la consommation courante.

Nous avons trouvé aussi, dans les alcools mauvais goûts désinfectés du commencement de rectification, et sans le chercher, des quantités relativement considérables d'éther acétique, sans en préciser, même approximativement, les proportions. Nous n'avons pas besoin de rappeler ici l'action stupéfiante énergique de premier ordre qu'exerce l'éther acétique, même à très-faible dose, ni l'ivresse de nature spéciale qu'il peut produire sur les consommateurs, que son odeur agréable laisse sans défiance.

— Sur l'épuisement du sol par les pommiers; par M. Is. Pierre. — Le Normand est très-avare de son fumier, nous dit M. Isidore-Pierre, et il laisse quasi mourir de faim son fournisseur de cidre, l'ingrat! Un bon pommier vit en moyenne cinquante ans et si l'on calcule à la fin de son existence quelle quantité d'azote il a empruntée à la terre et ce qu'il peut attraper à la volée sous forme de feuilles, pommes pourries qui tombent, ou autres substances azotées venant lui rendre visite, on trouve le poids total de 26 kilogrammes. Or, ceci correspond à 5,200 kilogr., soit 100 kilogr. par année de fumier de ferme, et le paysan est bien trop avare pour donner une pareille ration à ses pommiers. S'il le voulait donc, il obtiendrait une récolte bien meilleure, car un arbre fruitier ne peut prospérer qu'à la condition de recevoir, pendant la durée de son existence et sous la forme la mieux appropriée à ses besoins, une quantité assez considérable d'engrais, beaucoup plus considérable qu'on ne le croit généralement; autrement il devra nécessairement dépérir progressivement et hâtivement, et laisser une place épuisée à laquelle on ne pourra restituer sa valeur productive initiale qu'au prix de sacrifices considérables.

— M. Thénard n'est pas complétement de l'avis de M. Isidore-Pierre. Suivant lui ce n'est pas le sol et par conséquent l'engrais qui fournit l'azote aux arbres, mais bien l'air. Il cite à l'appui de son opinion les vignes du Clos-Vougeot, dont les ceps les plus récents datent de l'année 1234, et qui ne reçoivent chacun par année qu'un seul kilogr. de fumier. M. Thénard

fait à ce sujet l'histoire très-curieuse et authentique de ce célèbre Clos-Vougeot, dont il est peut-être bien propriétaire, du moins il en fut un moment question.

— Sur la séparation des liquides mélangés, et sur de nouveaux thermomètres à *maxima* et à *minima*; par M. E. Duclaux.

— Note sur le dosage de la caféine et la solubilité de cette substance; par M. A. Commaille. Nous publions dans ce numéro le Mémoire complet de l'auteur.

— Sur les divers modes de structure des roches éruptives étudiées au microscope; par M. Michel Lévy.

— Recherches sur l'inversion du sucre de canne par les acides et les sels. Note de M. G. Fleury.

— Comparaison des excitations unipolaires de même signe, positif ou négatif. Influence de l'accroissement du courant de la pile sur la valeur de ces excitations. Note de M. A. Chauveau.

— Sur l'anatomie et l'histologie de la Lucernaire. Note de M. A. Korotneff, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Traitement par les sulfo-carbonates, de la tache qui avait signalé l'apparition du phylloxera à Villié-Morgon. Lettre de M. Duclaux à M. Dumas.

— De l'influence des acides sur la coagulation du sang. Note de M. Oré. On enseigne, depuis longtemps, que le sang se coagule par l'action des acides et de l'alcool. L'auteur s'est demandé si ces propriétés coagulantes étaient bien réelles et il a eu la preuve du contraire. Suivent ses expériences, qu'il termine par les conclusions suivantes :

1° Si les acides, mis en contact avec le sang dans un vase ouvert, à l'air libre, coagulent l'albumine, il n'en est plus de même quand on les injecte directement dans le torrent circulatoire; il en est de même de l'alcool.

2° La plupart des substances insolubles dans l'eau, cessant de l'être en présence des acides et de l'alcool, pourront être injectées, sans déterminer aucun accident de coagulation, après avoir subi l'action de ces derniers.

Il est facile de prévoir les nombreuses applications thérapeutiques qui découleront de ces expériences, notamment en ce qui touche aux empoisonnements.

Résultat de l'emploi du nickel précipité par l'action électrique de la pile pour protéger contre l'oxydation les roses de la marine.

Séance de l'Académie des sciences du 15 novembre 1875.

Depuis longtemps on cherche le moyen de préserver l'acier des boussoles de marine, que l'action de la rouille atteint et altère si facilement sur mer. On a utilisé dans ce but contre l'oxydation, comme corps protecteur, la dorure et l'argenture galvaniques; mais, pour peu que la couche de ces métaux précieux soit épaisse, il est manifeste, surtout en ce qui concerne l'aimantation du barreau circulaire que j'utilise au lieu et place de l'aiguille, que le courant magnétique pénètre moins bien l'acier recouvert d'argent ou d'or que l'acier nu. Assurément une couche légère n'est pas un obstacle à l'aimantation; cependant voici ce qui se passe pour l'anneau enveloppé d'un plaqué d'argent laminé lorsqu'on opère par ma méthode de la touche et de la répartition du magnétisme par la règle. J'ai constaté dans la construction des boussoles circulaires à liquide, que le courant magnétique déviait très-faiblement soit à droite, soit à gauche des points sur lesquels je voulais placer les maxima du magnétisme, et cela en raison de la résistance qu'offre l'enveloppe d'argent au passage du fluide. D'où je tire cette conclusion que l'or et l'argent représentent une résistance qu'il faut éviter, si minime qu'elle soit. Il en est de même pour l'aiguille, car il résulte des expériences nombreuses que j'ai faites, que le barreau simple aimanté, enfermé dans une enveloppe d'argent, voit son action attractive et répulsive diminuer.

On a recours pour les compas simples à un autre procédé plus usuel. On peint les aiguilles avec une couleur à base de plomb ou on les vernit. Mais il arrive ce fait, qu'une action électro-chimique se produit en dessous de la couche isolante qu'il faut renouveler souvent.

Un corps protecteur a attiré, il y a une année, mon attention. Je me suis demandé pourquoi aucune tentative n'avait été faite jusqu'ici pour recouvrir les aimants des boussoles de la marine d'une couche de nickel. « Ce métal, attirable par l'aimant, il est vrai, ne résiste pas aux acides végétaux, » me disait-on de toutes parts. Cette objection n'en était pas une

dans l'espèce. J'ai donc demandé aux expériences pratiques la solution du problème. Utilisant les essais de la boussole circulaire, j'ai soumis à la nickelure plusieurs des anneaux d'une de mes roses, tout en ayant soin de réserver deux cercles concentriques qui ne subirent aucune préparation. Cette rose fut confiée à un bâtiment de la marine de l'État, la *Creuse*, qui devait faire une partie du tour du monde et qui a accompli depuis cette navigation dans des conditions difficiles.

Je dois dire que les résultats obtenus ont été on ne peut plus heureux et que j'ai la satisfaction d'en apporter aujourd'hui la preuve irrécusable devant l'Académie des sciences, qui, dans cette circonstance, me permettra de rappeler le nom illustre de deux de ses membres, MM. Becquerel, auxquels la France et l'Académie sont redevables de la belle découverte de la galvanisation par le nickel, dont l'industrie s'est emparée pour en faire les applications les plus heureuses et les plus diverses.

En effet, le procédé qui permet d'obtenir la nickelure a été publié pour la première fois en 1862 par MM. Becquerel et Edmond Becquerel dans une Note collective insérée aux *Comptes-rendus*, t. LV, p. 18. Je demande la permission de mentionner ici cette communication parce que le procédé décrit est bien celui qu'emploient pour leur industrie MM. Folie et Maillé qui ont le mérite de ne point cacher les sentiments de reconnaissance qu'ils ont voués aux deux savants inventeurs (1).

« On opère avec la dissolution de sulfate de nickel à laquelle on ajoute de la potasse caustique, de la soude ou de l'ammoniaque, *mais de préférence ce dernier alcali*, pour saturer l'excès d'acide.

« L'acide sulfurique devenant libre (par suite de la décomposition électro-chimique), on le sature avec de l'oxyde de nickel mis au fond du vase ou en ajoutant de l'alcali à la dissolution, de l'ammoniaque de préférence. Dans le premier cas la dissolution reste au même degré de concentration, dans le second il se dépose des cristaux vert clair de double sulfate de nickel et d'ammoniaque très-peu soluble dans l'eau et soluble au contraire dans de l'eau aiguisée d'ammoniaque. On les enlève pour les utiliser comme on le verra plus loin.

« Au bout d'un certain temps, on obtient un dépôt métallique blanc brillant avec une très-légère teinte jaunâtre. Suivant les moules employés, on obtient des cylindres, des barreaux ou des médailles; les premiers peuvent être façonnés pour différents usages, ils possèdent, avant le recuit, en sortant de la dissolution, la polarité magnétique.

La dissolution ammoniacale de double sulfate de nickel et d'ammoniaque et même celle qui n'est pas ammoniacale donnent également le nickel métallique; elle reste, à la vérité, toujours au maximum de concentration, en mettant au fond du vase une certaine quantité de double sulfate, mais l'acide sulfurique devenant libre pendant l'action décomposante du courant, on le sature avec de l'ammoniaque. Dans ce dernier cas, la méthode employée est analogue à celle dont on fait usage habituellement pour obtenir un dépôt galvanique de fer métallique.

MM. Billault et Billaudot, qui fournissent le sulfate de nickel à MM. Folie et Maillé et à presque tous les nickeleurs de Paris et de la Belgique, prétendent que le sel qui donne le meilleur résultat est le sulfate double de nickel et d'ammoniaque, qui doit être rigoureusement exempt de cobalt, d'arsenic et de tous les autres métaux.

L'anode des bains de nickel est obtenue par le procédé anciennement indiqué dans l'ouvrage de Pelouze, qui conseille de fondre le nickel dans un creuset en charbon de cornue pour rendre ce métal fusible.

On le voit, c'est bien la découverte de MM. Becquerel qui sert dans les ateliers de nickelure, et je ne crains pas d'avancer devant l'Académie que l'Américain M. Adams n'a rien ajouté de nouveau à l'invention qu'il est venu breveter en France, à notre grande stupéfaction.

L'Académie daignera constater que les anneaux de la rose expérimentée qui ont subi l'opération de la nickelure sont restés intacts et ont conservé le brillant primitif du polissage, tandis que les cercles nus sont complétement attaqués par la rouille, ce qui fit croire un instant au commandant de la *Creuse* que le nickel ne protégeait pas l'acier.

L'acier, garanti contre l'oxydation par la couche galvanique de nickel, s'aimante sans aucune difficulté en raison, sans aucun doute, de la propriété particulière qu'a ce métal, découvert en 1751 par Cronstedt, de subir comme le fer l'action du magnétisme, propriété qu'il ne perd qu'à une température d'environ 400 degrés, et qui permet, selon moi, de garantir contre l'oxydation les boussoles de mer sans qu'on puisse craindre une atténuation dans la force magnetique des roses.

EMILE DUCHEMIN,
25, rue Clapeyron.

Paris, ce 14 novembre 1875.

---

(1) L'usine de MM. Folie et Maillé, quai Jemmapes, 82, n'occupe pas moins de 150 à 200 ouvriers.

SIR CHARLES WHEATSTONE.

Les funérailles de sir Charles Wheatstone viennent d'avoir lieu à Kensal-Green; c'est donc le moment de rappeler les nombreux et éminents services que ce savant a rendus à l'humanité. Wheatstone naquit à Glocester, en 1802, il fit son éducation dans une école privée, et consacra sa jeunesse et les premières années de sa virilité à la fabrication d'instruments de musique et à des expériences sur la nature et les lois du son. Il s'occupa spécialement, à cette époque, des lames vibrantes qui forment la base des instruments compris dans la classe des accordéons, et apporta plusieurs perfectionnements dans leur construction. Il inventa aussi un violon dans lequel l'action des doigts et celle de l'archet s'opéraient mécaniquement, et en 1823 il publia dans les *Philosophical Annals* un Mémoire sur *quelques nouvelles expériences sur le son* — mémoire qui excita le plus vif intérêt parmi les physiciens, et fut reproduit la même année dans les *Annales de chimie*, et, l'année suivante, dans le *Schweigger's Jahrbuch*. Ce sujet, qu'il ne perdit jamais de vue, lui fournit la première occasion de déployer ses facultés incomparables d'invention, s'appliquant surtout aux combinaisons mécaniques de tout genre, qui le distinguèrent jusqu'à la fin. Quatre ans plus tard, il publia dans le *Quarterly Journal of Science* des *expériences sur l'audition*, qu'il fit suivre d'une *description du kaléidophone* ou kaléidoscope phonique, nouveau jouet de physique pour la démonstration de plusieurs phénomènes instructifs et amusants d'acoustique et d'optique. Ce kaléidophone consistait essentiellement en une petite boule argentée qui était attachée à l'extrémité libre d'une tige métallique, fixée par son autre extrémité; si l'on venait à mettre cette tige en vibration, tandis qu'on faisait tomber un rayon lumineux sur la boule, la lumière réfléchie par celle-ci et reçue sur un écran servait à marquer le caractère et l'étendue des mouvements, et produisait des figures d'une grande beauté, variables suivant le nombre des vibrations. Le professeur Tyndall a donné une excellente reproduction de ces expériences dans ses lectures sur le son (1).

L'année suivante, 1828, M. Wheatstone écrivit sur la résonnance des colonnes d'air, et, en 1831, sur la transmission des sons musicaux à travers des conducteurs solides linéaires. Les résultats établis dans ce dernier Mémoire furent expérimentalement démontrés bientôt après à la *Polytechnic Institution*, au moyen d'une disposition appelée le *téléphone*. On plaça un orchestre dans la cave de l'édifice, et les sons produits par les divers instruments furent conduits par des tiges pleines à travers la cour principale, où l'oreille ne les percevait nullement, jusqu'à des tables sonores disposées dans le plafond d'une salle de concert, où l'auditoire entendit la musique comme si on l'avait exécutée dans la pièce même.

En 1831, il donna à la *British Association* une preuve expérimentale de la théorie des instruments à vent de Bernoulli, et, en 1833, il lut devant la *Royal Society* un Mémoire sur les figures que l'on obtient en étendant du sable sur des surfaces vibrantes; ces figures ont été représentées et expliquées par le professeur Tyndall, et sont aujourd'hui reproduites dans tous les cours de physique (2). Les recherches relatives à ces figures acoustiques peuvent être citées comme le plus remarquable des premiers travaux scientifiques de Wheatstone, car il expliqua, au moyen de simples rapports géométriques, le principe de la *superposition de petites vibrations*, sans avoir besoin de profondes analyses mathématiques, et réussit à déterminer d'avance les images que produiraient des vibrations données.

En 1835, il communiqua à l'Association britannique un Mémoire *sur les diverses tentatives qui avaient été faites pour imiter le langage humain par des moyens mécaniques*, et ce travail le conduisit à la construction de sa machine parlante, avec laquelle il imita plusieurs sons articulés simples, et qu'il ne cessa de perfectionner jusque dans ces derniers temps.

La ressemblance entre les ondes lumineuses et les ondes sonores semble avoir frappé tout d'abord l'esprit de Wheatstone, et, en 1838, il communiqua à la Société Royale et à l'Association Britannique les détails de quelques phénomènes remarquables et inobservés jusqu'alors de la vision binoculaire, ainsi que la description d'un instrument appelé *stéréoscope* qui servait à démontrer ces faits nouveaux. Sans parler de sa valeur pratique, cette découverte, en tant que matière de science pure, est incontestablement l'œuvre capitale de Wheatstone. C'est à lui que revient sans conteste la première idée que la notion du relief est due à la réunion mentale de deux perspectives différentes, et sir David Brewster a, dans plusieurs réunions de l'Association Britannique, proclamé cette découverte comme la plus importante de toutes celles qui eussent jamais été faites dans la vision binoculaire. Wheatstone prouva sa théorie, non-seulement au moyen du stéréoscope original à réflexion, mais aussi par un stéréoscope à réfraction composé de prismes, auquel il ajouta plus tard des lentilles convexes pour agran-

(1) Ce sont les figures retrouvées plus tard par M. Lissajous, qui les produit par la réflexion successive d'un rayon sur *deux* surfaces vibrantes. (*Rédaction du* MONITEUR SCIENTIFIQUE.)

(2) C'est Chladni qui a le premier étudié les figures acoustiques des plaques vibrantes; mais M. Wheatstone en a donné la synthèse théorique. (*Idem*).

dir les images. Brewster ne fit rien autre que de suggérer l'idée de substituer aux prismes deux demi-lentilles tournées dos à dos, ce qui revient absolument au même, et a seulement l'avantage de coûter moins cher. Duboscq, enfin, s'emparant de cette modification, donna au stéréoscope la forme sous laquelle il est aujourd'hui généralement connu, et popularisa l'appareil par l'application de la photographie.

Le stéréoscope fut montré à la grande Exposition de 1851, et ce fut seulement alors qu'il fut connu du public, quoique Carpenter (et peut-être d'autres aussi) eût fait connaître, quelques années auparavant, le relief qu'on obtenait en combinant des photographies différentes, aux élèves qui suivaient ses leçons de physiologie.

En 1851, et plus tard, on essaya de réclamer la priorité de l'invention du stéréoscope en faveur de Brewster, en se basant sur le double motif qu'il avait ressuscité une invention destinée, sans lui, à s'enfoncer dans l'oubli, et que le principe même de l'appareil n'était pas nouveau. Cette dernière allégation, toutefois, n'était pas fondée, car Brewster lui-même, dans un article inséré dans la *Lardner's Cyclopedia*, avant la publication du premier Mémoire de Wheatstone, avait signalé comme une difficulté à résoudre la dissemblance des deux perspectives.

En 1852, Wheatstone présenta à la Société Royale un second Mémoire sur la vision binoculaire, dans lequel il décrivit les résultats qu'il avait obtenus avec un nouvel instrument appelé le *pseudoscope*, au moyen duquel il se produit, sur les images que reçoivent d'un objet réel les deux yeux, un effet exactement semblable à celui qui se produirait dans le stéréoscope, par le renversement des deux dessins de cet objet, l'image projetée sur l'un des deux yeux étant celle qui serait naturellement formée par l'autre. Il put, au moyen de cet appareil, prouver, ce qu'il avait d'abord soutenu, que le résultat stéréoscopique est l'effet d'un procédé mental et non simplement celui des rapports optiques de deux images; car, dans le pseudoscope qui fait paraître concaves les objets convexes, et *vice versâ*, on obtient des inversions optiques inacceptables pour l'esprit. Un article intéressant sur ce sujet parut dans le numéro d'octobre 1858 de la *Revue d'Édimbourg*, et nous en extrayons le passage suivant :

Quand un observateur regarde avec le pseudoscope dans l'intérieur d'une coupe ou d'un bassin, il lui arrive assez souvent de ne pas le voir avec sa forme réelle; mais, s'il prolonge l'expérience, il s'apercevra d'un changement au bout de quelques minutes, et, circonstance curieuse, pour certains individus la chose s'effectuera brusquement, comme si le bassin, doué de flexibilité, avait subitement fait saillir sa surface interne, tandis que pour d'autres la concavité passera lentement à l'état plan, et celui-ci progressivement à la convexité. Assez fréquemment, après que la conversion a eu lieu, l'objet reprend son aspect naturel, quelquefois d'une façon brusque, quelquefois graduellement, et cela pendant un intervalle plus ou moins long; puis il se montre de nouveau et successivement sous ses diverses formes opposées, comme si l'impression visuelle était impuissante d'une fois à neutraliser les résultats précédents de la dernière observation. A la fin, cependant, l'esprit paraît accepter la conversion sans hésitation aucune, et si, les diverses phases ayant complétement fini leurs cours, l'observateur se reprend à examiner le même objet, il se trouvera dans l'impossibi ité de le voir autrement que sous sa forme convertie, à moins qu'il n'ait laissé passer un intervalle assez long pour avoir oublié son aspect. Il survient parfois, dans ces expériences, des phénomènes capricieux qu'il est difficile d'expliquer, mais qu'il serait probablement facile de rapporter au même principe, si l'on connaissait parfaitement toutes les conditions de ses modes d'agir. Dans les cas de ce genre, on dirait que le temps devient un élément qui permet une répétition des impressions nouvelles sur le système nerveux, de façon que celui-ci finisse par être suffisamment fort pour surmonter celles qui lui étaient laissées par les habitudes précédentes d'action; ces dernières une fois vaincues, on les pourrait comparer à une armée démoralisée par la défaite qui serait toujours sur le point de se mettre en déroute à la moindre alarme.

Dans le second Mémoire, il soutint de nouveau son idée que les résultats de la vision binoculaire avaient un caractère mental, et démontra expérimentalement combien l'appréciation de la grandeur est complétement gouvernée par d'autres conditions que la dimension des images visuelles. En réalité, toutes ses recherches consistaient en expériences sur les divers états de l'intelligence, et, considérées sous ce point de vue, elles avaient un intérêt bien supérieur à celui qu'elles tiraient de leur haute valeur comme contribuant aux progrès scientifiques de l'optique physiologique.

Il y eut un moment, en vérité, où Wheatstone se sentit attiré par les problèmes de la psychologie, et particulièrement par la solution *quasi* mécanique de certains de ces problèmes à laquelle espéraient arriver les disciples de Gall et de Spurzheim. Il fut un membre actif de la Société phrénologique de Londres, alors présidée par le docteur Elliotson, et il y lut dans une séance, en janvier 1832, un Mémoire sur le rêve et le somnambulisme, qui fut publié *in extenso* dans la *Lancet* de cette date, sous le nom imprimé par erreur de *Weisten*.

L'étude de l'anatomie comparée et du système nerveux n'avait pas encore produit les découvertes qui ont mis définitivement à néant tout l'assemblage d'hypothèses connu sous le nom de *phrénologie;* mais il est fort à présumer qu'une intelligence robuste comme celle de Wheatstone ne fût pas restée longtemps sous l'empire de ces erreurs. Son Mémoire n'ajoute rien à ce que l'on savait sur le sujet, mais il se fait remarquer, comme tous ses écrits, par l'extrême clarté avec laquelle il établit les faits connus, et explique les déductions qui en découlent.

En 1834, Wheatstone fut nommé professeur de physique au *King's College*, et, dans

cet enseignement, il imagina, la même année, une expérience qui eut une influence considérable et définitive sur la direction des travaux du reste de sa vie. Il se proposait de démontrer la vitesse d'une décharge électrique. et, pour cela, il avait suspendu 800 mètres environ de fil de cuivre isolé dans l'une des caves du *King's College*, et il avait disposé leurs extrémités si près l'une de l'autre que les points d'entrée et de sortie de l'étincelle se trouvaient tout à fait rapprochés. Pour un œil livré à lui-même, ces deux étincelles pouvaient paraître simultanées, mais cette apparence n'était peut-être due qu'à l'impression continuée de la première étincelle sur la rétine. Wheatstone prolongea l'axe de la roue des secondes d'une montre, et s'arrangea de façon que le ressort de la montre étant monté pour marcher trente heures, cette roue fit une complète révolution en une minute, ou dix-huit cents tours dans les trente heures. En décrochant le ressort et laissant la montre accomplir le même trajet en cinq minutes, la roue des secondes faisait en ce temps plus court mille huit cents révolutions ou trois cent soixante tours de cadran en une minute. Il attacha à l'axe prolongé un petit miroir en acier, sur lequel on pouvait voir par réflexion les étincelles, et se dit : si ces étincelles ne sont pas produites simultanément, on ne pourra pas les voir en même temps dans le miroir, et elles paraîtront successivement l'une après l'autre. On vit les étincelles en même temps, et l'on eut, par conséquent, la preuve qu'elles n'étaient séparées que par un intervalle de temps plus court que la trois-centième partie d'une minute. Il étendit plus tard l'application du même principe, et vérifia la durée de la lumière d'une étincelle électrique, en l'employant à éclairer la surface d'une image tournante; or, l'étincelle faisait voir distinctement tous les contours du dessin, pour si rapide que fût le mouvement de rotation, ce qui démontrait que la durée de l'étincelle était trop rapide pour que l'image eût littéralement le temps de se mouvoir. La première de ces expériences semble avoir suggéré à Wheatstone l'idée de se consacrer à l'emploi de l'électricité comme moyen de transporter la pensée, sujet discuté depuis des années par les physiciens, et dans l'étude duquel sir Francis Ronalds avait déjà obtenu des succès considérables.

En 1835, Wheatstone montra à ses élèves du *King's College* un télégraphe du baron Schilling, à un seul aimant, mis en œuvre par deux galvanomètres.

L'année suivante. M. W. F. Cooke, qui avait eu connaissance de l'appareil de Schilling, en Allemagne, eut l'idée de le transformer et de le munir de trois aiguilles; il s'occupait même de le faire adopter par une Compagnie de chemin de fer, lorsque des amis intervinrent (Faraday et Roget, nous croyons), et le mirent en rapport avec Wheatstone, dont il devint l'ami et définitivement l'associé. Pendant quelques années, ils travaillèrent en commun, l'un apportant les ressources de sa vaste et féconde intelligence pour doter l'œuvre de perfectionnements scientifiques et mécaniques, l'autre une indomptable énergie et un esprit clair et pratique pour étendre au monde entier l'application de la télégraphie, résultat qui ne tarda pas à couronner leurs travaux. A Cooke revient le mérite d'avoir conduit la première Société télégraphique à un succès commercial inespéré; à la grande sagacité de Wheatstone dans la perception et l'utilisation des principes scientifiques, et à sa merveilleuse ingéniosité pour en réaliser mécaniquement les applications, est dû le premier développement de la télégraphie électrique.

En Angleterre, il fut l'un des premiers, sinon le premier, à comprendre l'importance de la simple et magnifique loi de Ohm, qui fixe les rapports entre la force électromotrice, la résistance et l'intensité du courant, et son appréciation de l'importance qu'il y avait à réduire à un *minimum* le travail mécanique à faire par le courant transmis d'une station à une autre, le conduisit à inventer l'échappement délicat, ou, pour mieux dire, le *propulseur*, de son télégraphe à cadran. La construction de cet instrument éminemment utile, les moyens simples par lesquels tout levier abaissé est relevé par la dépression d'un autre, et les dispositions par lesquelles les courants alternatifs, négatifs et positifs, sont produits par la rotation d'un barreau placé en tête d'un aimant permanent à quatre armatures fixes, sont des exemples remarquables du génie de Wheatstone. Cette faculté merveilleuse, il ne la montra pas moins dans la construction de son télégraphe automatique, d'un emploi constant aujourd'hui, et qui sert à transmettre les dépêches avec une rapidité auparavant inconnue. Les discussions malheureuses qui séparèrent les deux associés, et qui semblent avoir été provoquées par la maladroite et peu judicieuse intervention de personnes étrangères, forment un sujet que nous n'avons pas l'intention d'examiner. L'autre jour, à Kensal-Green, les assistants ont pu témoigner de la fin de cette longue contestation, en voyant Sir W. F. Cooke accompagner son vieil et illustre ami à sa dernière demeure.

De 1836 jusqu'à ce jour, Wheatstone paraît avoir constamment travaillé au perfectionnement d'une branche de la science électrique, et l'histoire de ses inventions serait celle de la télégraphie elle-même, interrompue parfois par des excursions accidentelles dans d'autres champs de la science. Il produisit en 1837 son télégraphe à cinq aiguilles, en 1840 le télégraphe à cadran alphabétique, en 1841 le télégraphe imprimeur, entre 1858 et 1860, le télégraphe à cadran alphabétique magnétique perfectionné, et entre 1858 et 1867, le télégraphe automatique. Dans ce dernier appareil, les contacts électriques sont produits et rompus par un ruban de papier préalablement percé de trous aux endroits convenables, et c'est ainsi qu'on est arrivé à une rapidité de transmission de 100 à 160 mots par minute, et à rendre possible l'existence des communications modernes.

En 1840, Wheatstone conçut l'idée d'un câble télégraphique sous-marin, et signala les difficultés que présentait l'exécution de ce projet ainsi que les moyens de les surmonter. En 1843, il communiqua à la Société Royale plusieurs procédés et instruments nouveaux pour déterminer les constantes d'un circuit voltaïque, et ce Mémoire, qui marqua profondément dans la science électrique, posa les bases d'un système de mesure exacte qui remplaça les observations purement quantitatives des anciens expérimentateurs. Cette communication renfermait aussi la description du magnifique système à parallélogramme de balance rheométrique qui est connue depuis sous le nom de *pont de Wheatstone*, ainsi que l'idée d'une *unité* de mesure électrique. En 1840, il construisit ces unités dont le type consistait en un fil de cuivre d'un pied de longueur ($0^{m}.304$) et du poids de 100 grains ($66^{gr}.5$), et montra comment on pouvait ajouter à un circuit donné, ou en retrancher les multiples définis de ce type. Parmi ses inventions qui suivirent, on pourrait citer un chronoscope pour constater électriquement la vitesse des projectiles, et son thermomètre télégraphique pour indiquer en tout temps la température qui règne au sommet d'une montagne élevée. Sa dernière œuvre fut l'invention d'un nouvel instrument indicateur pour les câbles sous-marins ; il se composait d'un globule de mercure se mouvant çà et là dans un tube capillaire contenant de l'acide, ou d'une goutte d'acide dans un tube renfermant du mercure, et l'on avait déjà reconnu que l'appareil était 58 fois plus sensible que tout autre du même genre employé jusqu'à ce jour. Il était venu en France pour présenter cette invention à ses collègues de l'Académie des sciences, lorsqu'il fut attaqué par la fatale maladie — une bronchite — qui le fit succomber.

Nous n'avons pu, dans ce court exposé, que donner une esquisse imparfaite des admirables travaux de Wheatstone. Ses écrits épars sont indiqués sous trente et un titres dans le catalogue de la Société Royale, et ils traitent de sujets variés depuis des expériences sur les gyroscopes jusqu'à celles avec ballons captifs. Il imagina une nouvelle méthode pour déterminer le temps solaire par les changements diurnes du plan de polarisation de la lumière, et traita des effets optiques de la juxtaposition des couleurs. Dans le vaste domaine de la science physique, il mérita l'épitaphe élogieuse bien connue de Johnson sur Goldsmith : il est peu de sujets auxquels il n'ait touché, et ne toucha jamais à aucun sans l'enrichir.

Il n'est pas besoin de dire que les honneurs scientifiques furent prodigués au grand inventeur; il fut élu membre de la Société royale en 1836, nommé chevalier de la Légion d'honneur en 1835 et membre étranger de l'Institut de France en 1873. Nous avons sous les yeux une liste de trente-quatre titres ou diplômes dont il fut gratifié par diverses Universités, par des gouvernements et par des Sociétés savantes. Sur ce nombre, on en compte huit allemands, six français, cinq anglais, trois suisses, deux écossais, deux italiens, deux américains, un irlandais, un belge, un russe, un suédois, un danois et un brésilien.

En 1863, en parlant de lui dans le *Dictionnaire biographique de Poggendorff*, comme d'un simple particulier vivant du fruit de ses inventions télégraphiques, on semblait témoigner quelque surprise de ne pas le voir élevé à un rang supérieur, mais en 1868 le gouvernement de Lord Derby lui conféra le titre de Chevalier. Il existe encore une lettre à sir Roderick Murchison, dans laquelle sir Charles Wheatstone déclare qu'il eût grandement préféré quelque marque *distinctive* de la faveur royale — le titre ordinaire de chevalier étant accordé à des mérites de degrés très-différents — et avoue qu'il avait même sollicité le rang de commandeur de l'Ordre du Bain. Cette distinction lui ayant été refusée pour le soi-disant motif qu'elle n'était accordée qu'en récompense de services rendus spécialement au gouvernement, il mit à néant ce prétexte en énumérant les services qu'il avait spécialement rendus au Comité supérieur d'artillerie par l'invention de son chronoscope, et de plusieurs autres appareils. Ses réclamations ne produisirent aucun effet et l'on jugea que le rang de Chevalier était une distinction suffisante pour reconnaître des mérites que les honneurs ne pouvaient pas rehausser, et des travaux scientifiques dont on n'avait jamais peut-être égalé l'étendue, la variété, et les ressources fécondes.

Dans son cercle intime, Sir Charles Wheatstone avait le bonheur de posséder des amitiés de vieille date, et l'on a pu voir l'autre jour réunis autour de sa tombe les amis fidèles de sa jeunesse. Son esprit était porté à s'absorber profondément dans les problèmes qu'il avait toujours en présence, et cette disposition lui donnait un air taciturne et concentré. Il était d'une timidité étonnante, et, bien qu'il pût causer en tête à tête sur un de ses sujets favoris avec une clarté et un éclat extraordinaire, il perdait tous ses moyens en présence de plusieurs auditeurs et se réfugiait dans le silence. Sous ce rapport il n'eut pas de succès comme professeur, et après son premier essai à King's Collége, il ne conserva de ses fonctions que le titre. Il était extrêmement précis et strict dans les affaires d'argent, faisait périodiquement ses paiements tels que rentes, salaires, etc., toujours à l'époque où ils étaient dus, et conservait ses papiers dans l'ordre le plus méthodique. Nonobstant, il paraîtrait qu'il était incapable de tenir une comptabilité, ou d'employer son esprit à ce qu'on appelle généralement une affaire; et il est probable que sans son associé, sir W.-F. Cooke, il n'eût pas tiré de ses inventions le profit que son coadjuteur assura fort heureusement à lui et à sa famille.

Il y a quelques jours, en présence d'un grand nombre de ses amis scientifiques et autres, ses restes, qui avaient été transportés dans son domicile de Londres, après sa mort à Paris, où l'Académie des sciences lui avait rendu les premiers honneurs funèbres, furent dirigés vers leur dernière demeure au cimetière de Kensal-Green. L'assistance était nombreuse, et

pour en donner la composition, il faudrait citer les noms de tous les représentants actuels des arts, des sciences et de la littérature. Sa tombe est surmontée d'une simple pierre en granit, et son corps repose dans un cercueil en plomb enfermé dans une bière en bois, recouverte d'un drap noir, en tête de laquelle se trouve une plaque en bronze qui porte l'inscription suivante : *Sir Charles Wheatstone mourut le* 19 *octobre* 1875, *âgé de soixante-treize ans.*

(*The Times.*)

CORRESPONDANCE.

Ferments et fermentations.

Nous allons transmettre un passage d'une lettre de M. Ch. Blondeau, qui expliquera à nos lecteurs le but qu'il poursuit dans les articles que nous publions de lui.

« Vous savez que dans ces travaux je poursuis un double but, c'est d'abord de prouver que la fermentation alcoolique se produit dans l'économie animale et que c'est l'alcool qu'elle produit qui, en brûlant, engendre la chaleur nécessaire à cette économie. Une fois que je serai parvenu à établir cette vérité, qui, pour moi, me paraît aussi évidente que la lumière du jour, il me deviendra possible d'attaquer victorieusement l'ancienne théorie physiologique qui suppose que la vie ne s'entretient que par la combustion des tissus qui entrent dans la composition du corps de l'homme et dans celui des animaux, assimilant ainsi ces corps à un flambeau qui n'éclaire qu'à la condition de se consumer. De là deux genres de travaux que j'ai entrepris depuis bien des années, les uns chimiques et que vous avez la bonté d'insérer dans votre journal sous le titre : *Des ferments et des fermentations*; les autres physiologiques sous le titre de : *Une nouvelle physiologie*. Ces deux genres de travaux sont si intimement associés dans mon esprit que je croyais pouvoir les faire paraître simultanément dans votre journal. Mais, d'après vous, il vaudrait mieux en finir avec les fermentations avant de reprendre ce qui concerne la physiologie. Je me rends à votre avis, qui me paraît aussi judicieux qu'il vous est dicté par votre bienveillance ordinaire et je consens à ce que la publication du dernier Mémoire que je vous ai adressé soit différée jusqu'à l'époque où j'aurai terminé mon travail sur les fermentations, dont je m'occupe en ce moment, et que je vous ferai parvenir le plus tôt possible. Mais je vous recommande bien mon dernier Mémoire, c'est un de ceux auxquels j'attache le plus d'importance.

Votre tout dévoué collaborateur, CH. BLONDEAU.

Villefranche, 8 novembre 1875.

RENSEIGNEMENTS.

ACIDE SALICYLIQUE. — Grande pureté pour l'usage médical.

CACHET DU DOCTEUR QUESNEVILLE.

Ce produit, dû à Kolbe, a les vertus de l'acide phénique, moins ses dangers. Il s'emploie : *à l'extérieur*, sur les blessures en suppuration, les surfaces cancéreuses, les plaies résultant de brûlures; *à l'intérieur*, dans la diphthérie, le croup, la toux, les catarrhes, les affections du pharynx. — Le flacon de 100 grammes, 6 francs. — Le $^1/_2$ flacon de 50 grammes, 3 francs. Avec cet acide, les pharmaciens peuvent préparer eux-mêmes, à l'aide du prospectus qui accompagne chaque flacon, tous les produits magistraux et officinaux.

Chez le Dr Quesneville, 12, rue de Buci, à Paris, dépositaire du *véritable produit* de l'inventeur.

Par suite d'expropriation le COMPTOIR MINÉRALOGIQUE et GÉOLOGIQUE, ainsi que les LABORATOIRES DE CHIMIE et de MINÉRALOGIE de M. F. PISANI, qui étaient situés rue de l'Ancienne-Comédie, n° 29, sont transférés dans un local beaucoup plus vaste : RUE DE FURSTENBERG, N° 8 (près la rue Jacob).

— Un chimiste, ancien directeur d'une fabrique importante de produits chimiques, désire se placer soit en France, soit à l'Etranger. Il donnerait la préférence à une usine qui s'occuperait de la fabrication des acides sulfurique et phosphorique et en général de tous les produits chimiques employés dans l'agriculture. Adresser les demandes poste restante aux initales E. B. E. à Lyon.

FIN DU TOME XVII DE LA COLLECTION, FORMANT LE TOME V DE LA 3me SÉRIE.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

677 PARIS. — Typographie de Vve RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 099422062